

Synthese und Cope-Umlagerung
3,7-disubstituierter Barbaralane
und
Versuche zur Synthese von
5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo [2.2.1] hept-2-en

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Jürgen Hedding
aus Büttgen

Bochum 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0052

Synthese und Cope-Umlagerung
3,7-disubstituierter Barbaralane
und
Versuche zur Synthese von
5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo [2.2.1] hept-2-en

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Jürgen Hedding
aus Büttgen

Bochum 1979



Referent: Prof. Dr. W. R. Roth
Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse
Tag der mündl. Prüfung: 25. Oktober 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1971 bis Juli 1977 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. R. Roth danke ich für das Thema dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

Teil A

1.	Einleitung	1
2.	Die Cope-Umlagerung in polycyclischen Derivaten des cis-1,2-Divinylcyclopropans	7
3.	Synthese 3,7-disubstituierter Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]- nona-3,6-diene	12
3.1	Darstellung des exo-3,4,7-Tribrombicyclo[2.2.1]- nona-2,6(7)-diens	15
3.2	Darstellung des 3,7-Dibromtricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]- nona-3,6-diens	22
3.3	Synthese symmetrisch und unsymmetrisch 3,7-di- substituierter Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nona-3,6- diene mit 3,7-Dibrombarbaralan als Synthon	26
4.	Die Cope-Umlagerung in 3,7-disubstituierten Barbaralanen	33
4.1	Ergebnisse der ¹³ C-DNMR-Untersuchungen am Bar- baralansystem	34
4.2	Diskussion der kinetischen Resultate	36

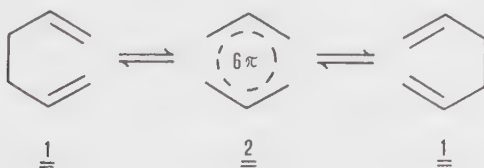
Teil B

5.	2,3-Dimethylen-cyclopenta-1,4-diy1	44
6.	Synthesekonzept zur Darstellung des 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens	49
7.	Synthese des dimesylierten exo,exo-5,6-Bis-hydroximethyl-2,3-dimethoxycarbonyl-2,3-diazabicyclo[2.2.1]heptans	52
8.	Versuche zur Darstellung von 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en	60
9.	Zusammenfassung	62
10.	Beschreibung der Versuche	64
11.	Literaturverzeichnis	94

1. Einleitung

Die Cope-Umlagerung¹⁾ - die thermisch induzierte Automerisierung von Hexa-1,5-dienen - war wiederholt Gegenstand stereochemischer²⁾, mechanistischer³⁾, kinetischer⁴⁾ und theoretischer⁵⁾ Untersuchungen.

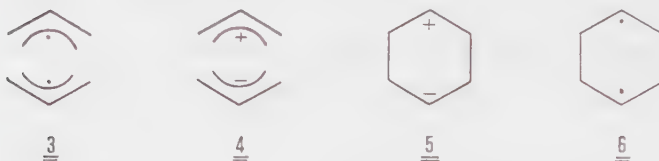
Intramolekularität und Stereospezifität, Reaktionskinetik 1. Ordnung und Aktivierungsparameter ($\Delta H^\ddagger = 110 - 147 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -46 \text{ bis } -59 \text{ J/mol K}$ für acyclische Systeme) sowie relative Unempfindlichkeit gegenüber Lösungsmittel-einflüssen⁶⁾ und katalytischen Effekten bilden die Kriterien für diejenige reaktionsmechanistische Interpretation dieser Valenzisomerisierung, nach der in einem einstufigen Prozeß durch simultane Bindungsbildung zwischen C-1 und C-6 und Bindungslösung zwischen C-3 und C-4 ein aromatischer Übergangszustand 2 durchlaufen wird⁷⁾:



In diesem Sinne wäre die Cope-Umlagerung als Synchronprozeß aufzufassen, der den Regeln der Orbitalsymmetriekontrolle unterliegt und als $[3,3]$ - sigmatrope Verschiebung klassifiziert wird.⁸⁾

Die Abhängigkeit der Cope-Umlagerung von Molekülgeometrie und Substitutionsmuster verweist auf das spezifische Merkmal dieses Reorganisationsprozesses - die mechanistische Multiplizität.

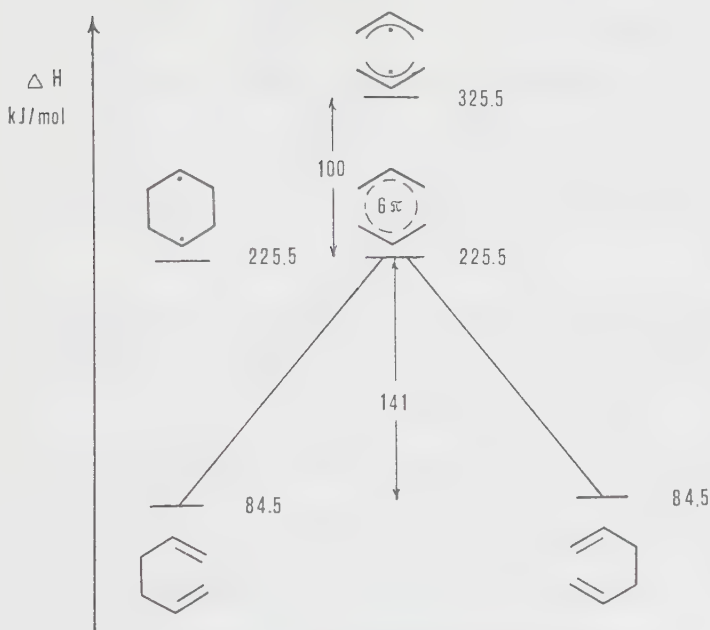
So werden heute für den nichtkonzertierten Fall der $[3,3]$ -Verschiebung im "gestörten" Cope-System die Zwischenstufen $\underline{3}^9)$, $\underline{4}^3)$ und $\underline{5}^{10)}$ diskutiert.



Ausgehend von thermochemischen Überlegungen lenkten 1971 DOERING et al.¹¹⁾ die Aufmerksamkeit auf eine mechanistische Alternative zum Synchronprozeß im Grundsystem. Nach dieser Neuinterpretation erfolgen Bindungsknüpfung und Bindungsbruch nicht mehr gleichzeitig: durch primäre Ausbildung der C-1/C-6 - Bindung tritt das Singulett-Cyclohexa-1,4-diyl 6 als Transient der Reaktion auf.

Die zu $\Delta H_f^0 = 225,5 \text{ kJ/mol}$ abgeschätzte Bildungsenthalpie dieses Diradikals ist in der Tat vergleichbar mit der des pericyclischen Übergangszustandes 2, die aus der Bildungsenthalpie des Eduktes 1 ($\Delta H_f^0 = 84,5 \text{ kJ/mol}$) und der gemessenen Aktivierungsenthalpie ($\Delta H_{25}^\ddagger = 141,0 \text{ kJ/mol}$) zu $\Delta H_f^0 = 225,5 \text{ kJ/mol}$ bestimmt wird. Voraussetzung für die

Validität dieses Mechanismus ist die verschwindende Aktivierungsenthalpie für den Bindungsbruch im Cyclohexa-1,4-diy 6. Das Enthalpiediagramm der degenerierten Cope-Umlagerung im Grundkörper zeigt Schema 1.



Schema 1: Enthalpiediagramm der entarteten Cope-Umlagerung von Hexa-1,5-dien

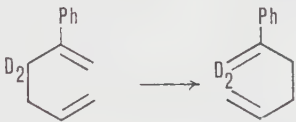
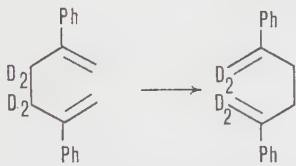
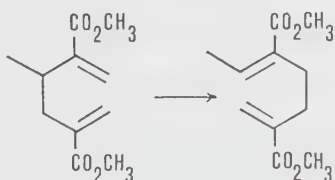
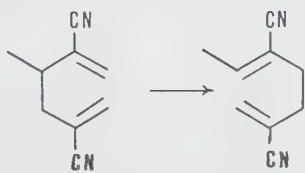
Die intermediäre Bildung des hypothetischen Cyclohexa-1,4-diyls 6 bei der Cope-Umlagerung wurde mit den Arbeiten von DEWAR und WADE¹²⁾ sowie SCHMID¹³⁾ und Mitarbeitern wahrscheinlich gemacht. Durch Einführung radikalstabilisierender Gruppen in die Positionen 2 und 5 des Hexa-1,5-diens erreichten die Autoren eine Herabsenkung der Aktivierungsenergie um einen Betrag, der in der Größenordnung der Radikalstabilisierungsenergien der betreffenden Substituenten liegt. Die erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten betragen bis zum 10^5 -fachen des Wertes im Referenzsystem. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die beobachteten Substituenteneffekte.

1978 konnten PADWA et al.¹⁴⁾ zeigen, daß auch an der Cope-Umlagerung in allylsubstituierten Cyclopropenen ein Cyclohexa-1,4-diylderivat beteiligt ist.

Im Gegensatz zu diesen Befunden brachten die Untersuchungen von VIOLA et al.¹⁵⁾ über den Substituenteneinfluß bei der Oxy-Cope-Umlagerung phenylsubstituierter β -Hydroxihexa-1,5-diene keinen Hinweis auf das Cyclohexa-1,4-diyl.

Offensichtlich hängt der in der Cope-Umlagerung offenkettiger Hexa-1,5-diene eingeschlagene Reaktionsweg in empfindlicher Weise von der Art der Substituenten und ihrer Stellung im bisallylischen System ab. Im Zusammenhang mit Substituenteneffekten haben SCHMID¹³⁾ und GAJEWSKI¹⁶⁾ die Energiehyperfläche der nicht-ionischen Cope-Umlagerung diskutiert.

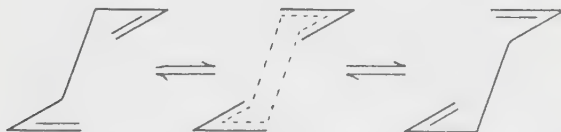
Tabelle 1: Kinetische Daten der Cope-Umlagerung von
2,5-disubstituierten Hexa-1,5-dienen

Reaktion	E_a (kJ/mol)	$k_{rel}(189.9^\circ C)$	Lit.
	143.5	1	11
	126.36	69	12
	91.67	4900	12
		$k_{rel}(150^\circ C)$	
	143.09	1	17
	107.95	$7.89 \cdot 10^4$	13
	99.58	$1.05 \cdot 10^5$	13

Es ist das Ziel des ersten Teiles der vorliegenden Arbeit, den Einfluß von Substituenten (in der 2- und 5-Position des Cope-Systems) auf diejenigen Cope-Umlagerungen zu untersuchen, die bei Raumtemperatur schnell verlaufen. Aus den unten angegebenen Gründen wählten wir zu diesem Zweck das Barbaralansystem.

2. Die Cope-Umlagerung in polycyclischen Derivaten des cis-1,2-Divinylcyclopropans

Wie die stereochemische Analyse der Cope-Umlagerung durch DOERING und ROTH^{2a,b)} sowie HILL und GILMAN^{2c)} gezeigt hat, verläuft diese [3,3]- sigmatrope Verschiebung in acyclischen Systemen bevorzugt über einen sesselförmigen Vierzentren-Übergangszustand:



Die Verwirklichung dieser Geometrie ist aber keine unabdingbare Voraussetzung für den Ablauf der Cope-Umlagerung, da der Energieunterschied zwischen dem sesselförmigen Vierzentren- und dem bootförmigen Sechszentren-Übergangszustand von einer Größenordnung ($\Delta G^\ddagger = 20 - 25 \text{ kJ/mol}$) ist, die leicht durch Parameter wie die Ringspannung oder sterische Behinderung überkompensiert werden kann.

Tatsächlich kann die Gibbs-Aktivierungsenergie dieses sigmatropen Prozesses durch systematische Modifizierung der Cope-System-Struktur drastisch reduziert werden.

So läuft die Cope-Umlagerung im cis-1,2-Divinylcyclopro-

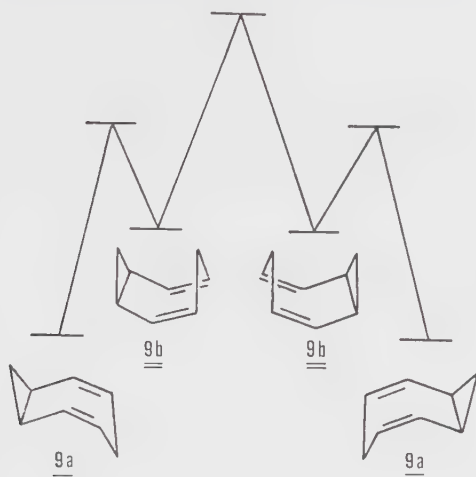
pan 7, bei dem die C-3/C-4-Bindung des Hexa-1,5-diens in einen Dreiring inkorporiert ist, aufgrund der im Übergangszustand teilweise freiwerdenden Ringspannung mit einer Gibbs-Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 86,6 \text{ kJ/mol}^{18)}$ ab, obwohl die Geometrie des Umlagerungsproduktes 8 einen wannenförmigen Übergangszustand der Reaktion impliziert.



Die Verknüpfung der terminalen olefinischen Kohlenstoffatome in 7 durch eine Methylenbrücke verhindert die freie Drehbarkeit der Vinylgruppen. Die Energiebarriere der nunmehr entarteten Valenzisomerisierung wird dadurch kleiner: 3,4-Homotropiliden 2 geht die Cope-Umlagerung mit einer Gibbs-Aktivierungsenergie von $57,3 \text{ kJ/mol}^{19)}$ ein.

Da das 3,4-Homotropilidenmolekül im Grundzustand in der transoiden (sesselförmigen) Konformation 2a^{19), 20)} vorliegt, die Cope-Umlagerung aber nur aus der cisoiden Konformation 2b erfolgt^{19), 21)}, ist der sigmatropen Verschiebung eine Ringinversion vorgelagert (geschätzte Aktivierungsenthalpie: $12,5 - 16,7 \text{ kJ/mol}$). Schema 2 zeigt das Reaktionsprofil der degenerierten Cope-Umlagerung im 3,4-Homotropiliden.

Schema 2: Energieprofil der Cope-Umlagerung im 3,4-Homotropiliden 2



Durch Überbrückung des 3,4-Homotropilidens zwischen C-4 und C-8 wird die Ringinversion unterbunden und die Homotropilidenstruktur in der cisoiden Wannenform fixiert. Die Aktivierungsbarriere wird dadurch weiter verringert, wie die in Tabelle 2 zusammengestellten Aktivierungsparameter überbrückter 3,4-Homotropilidene erkennen lassen. Insbesondere wird deutlich, daß die Größe der Brücke X die Höhe der Aktivierungsbarriere entscheidend bestimmt.



Tabelle 2: Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung in überbrückten 3,4 Homotropilidenen

Verbindung/ Brücke X	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	E_a (kJ/mol)	T (K)	lit.
Bullvalen	51.9	52.7	9.4	55.2	270	212
	52.3	53.7	14.2	58.2	270	210
Dihydro- bullvalen	39.8			50.7	270	21
Barbaralan	32.6			36.0	180	191, 27
Methylen- barbaralan	39.8	41.8	9.7	44.9	180	20
Barbaralon	43.9			33.9	202	20, 27
prot. Barbaralon	57.7				208	28
X = NH	30.1				163	29
X = N-CN	30.1	34.3	25.1	36.0	163	29
X = S	40.6	43.1	12.6	50.6	213	29
X = CO ₂	39.8	39.3	ca. 0	37.2	218	29
Semibullva- len-W(CO) ₅	50.2				270	30
Octamethyl- semibullvalen	26.8				132	246
Semibullvalen	23.0	20.1	-22.6	21.3	133	31

Tabelle 2: Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung in
überbrückten 3,4-Homotropilidenen

Verbindung/ Brücke X	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/ mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/ mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	E_a (kcal/ mol)	T (K)	Lit.
Bullvalen	12.4	12.6	0.8	13.2	273	23a
	12.5	13.3	3.4	13.9	263	23b
Dihydro- bullvalen	9.5			12.6	233	24
Barbaralan	7.8			8.6	196	24b, 25
Methylen- barbaralan	9.5	10.0	2.3	10.5	184	26
Barbaralon	10.5			8.1	232	26, 27
prot. Barbaralon	13.8				268	28
X = NH	7.2				163	29
X = N-CN	7.2	8.2	6.0	8.6	163	29
X = S	9.7	10.3	3.0	9.7	213	29
X = SO ₂	9.5	9.4	0.0	8.9	218	29
Semibullva- len-W(CO) ₅	12.0				273	30
Octamethyl- semibullvalen	6.4				132	24b
Semibullvalen	5.5	4.8	-5.4	5,1	133	31

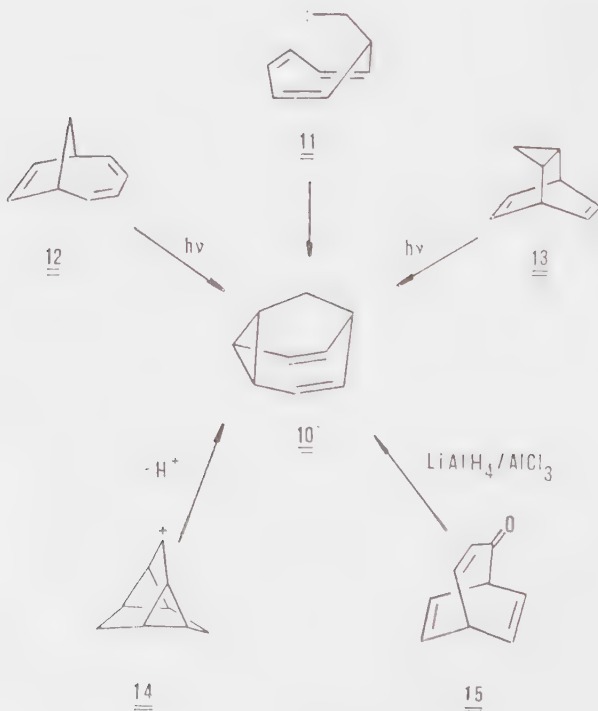
Von den genannten cis-1,2-Divinylcyclopropanen zeichnen sich die überbrückten 3,4-Homotropilidene im Hinblick auf die Präparation durch Stabilität (gegenüber dem Stammkörper 7), in kinetischer Hinsicht durch ein einfaches Reaktionsprofil (gegenüber dem 3,4-Homotropiliden) aus. Der günstige Temperaturbereich für die kinetischen Messungen (im Vergleich mit Semibullvalen) und die Möglichkeit der eindeutigen Lokalisierung der Substituenten (im Gegensatz zum Bullvalen) bieten das Barbaralansystem zur Untersuchung der Substituenteneffekte auf schnelle Cope-Umlagerungen zwanglos an.

Da im Verlauf dieser Arbeit von anderer Seite²²⁾ über Cope-Umlagerungen in 3,7-disubstituierten Barbaralanen berichtet wurde, konzentrierte sich unser Interesse vornehmlich auf die Synthese des 3,7-Dicyanobarbaralans, da nach den Ergebnissen von SCHMID et al.¹³⁾ die Nitrilfunktion den ausgeprägtesten Substituenteneffekt erwarten ließ.

3. Synthese 3,7-disubstituierter Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]-
nona-3,6-diene

Seit der erstmaligen (rationalen) Synthese des Tricyclo-
[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-diens (Barbaralans) 10 durch DOE-
RING und Mitarbeiter²⁵⁾ im Jahre 1967 wurde von verschie-
denen Zugängen zum Barbaralansystem berichtet (Schema 3).³²⁾

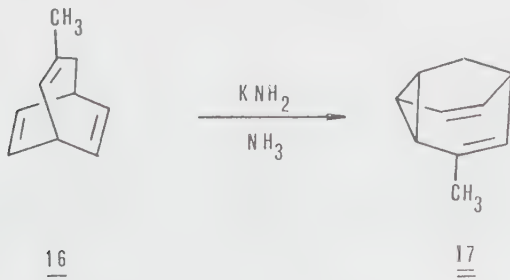
Schema 3: Methoden zur Darstellung des unsubstituier-
ten Tricyclo [3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-diens



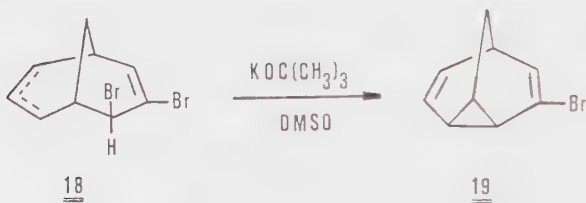
Die Mehrzahl dieser Methoden - wie die intramolekulare Carbenaddition von 3,4-Homotropilidenderivaten^{32a)}, Ringöffnung des Triasterangerüsts^{32b)}, Photoisomerisierung des Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triens 12^{32c)} und des Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-diens (Homobarrelens) 13^{32d)} - zeichnet sich durch mehrstufige Synthesen geringer Gesamtausbeute aus und ist - wie die Solvolyse ^{32 e - h)} der Vorläufer des Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien-9-yl-Kations (9-Barbaralyl-Kations) - für die gezielte Einführung von Substituenten in die 3,7-Positionen wenig geeignet. Letzteres gilt naturgemäß auch für die Funktionalisierung^{26), 33)} des nach den Methoden von LEWIS³⁴⁾ oder SHECHTER³⁵⁾ leicht zugänglichen Barbaralons.

Zu Beginn dieser Arbeit fanden sich in der Literatur nur zwei Beispiele für eine 3-Substitution des Barbaralans:

Zum einen reagiert 3-Methylbicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien 16 mit KNH_2 in Ammoniak bei -50°C zu 3-Methylbarbaralan 17³⁶⁾.

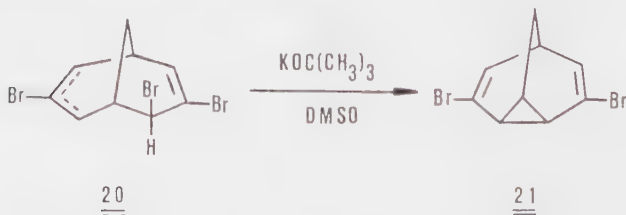


Zum anderen führt die Umsetzung des Dibromids 18 mit Kalium-tert. Butanolat in Dimethylsulfoxid zum 3-Brombarbaralan 19.³⁷⁾



In beiden Fällen entsteht das tricyclische Gerüst des Barbaralans durch Dreiringbildung in einem bicyclischen Edukt. Wegen der leichteren Zugänglichkeit geeignet substituierter Bicyclo[3.3.1]nonadiene wählten wir für unsere Synthesestrategie dieses Ringsystem als Vorläufer. Ein analoges Synthesekonzept 3,7-disubstituierter Barbaralane wurde von HOFFMANN^{22b)} publiziert.

In direkter Übertragung der cyclisierenden HBr-Eliminierung auf das Tribromid 20 sollte dann 3,7-Dibrombarbaralan 21 darstellbar sein.

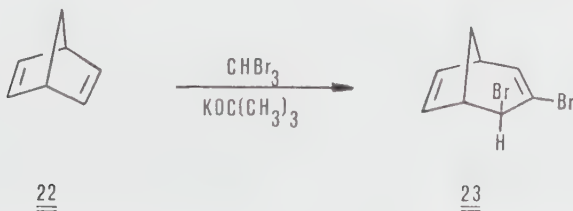


3.1 Darstellung des exo-3,4,7-Tribrombicyclo[2.2.1]-nona-2,6(7)-diens

Von den Möglichkeiten zur Darstellung des Bicyclo [3.3.1] - nonansystems - Claisenkondensation acyclischer³⁸⁾ und monocyclischer³⁹⁾ Edukte, intramolekulare Wittigrektion⁴⁰⁾ und Carbeninsertion⁴¹⁾ entsprechender Cyclohexanderivate, Ringöffnung des Triasteran-⁴²⁾ und Adamantansystems⁴³⁾ - erscheint die Ringerweiterung leicht zugänglicher [3-n. 3-m.1] Bicyclen besonders attraktiv.

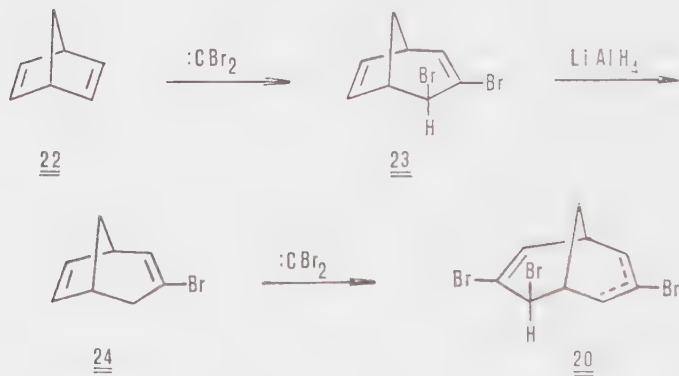
Im Hinblick auf das Ziel eines definierten Substitutionsmusters bietet sich hierbei die Dihalogencarbenaddition an gespannte bicyclische Olefine mit nachfolgender stereospezifischer Öffnung des intermediär gebildeten Cyclopropansystems zum ringerweiterten allylischen Halogenid als Methode der Wahl an.⁴⁴⁾

So erhält man bei der Dibromcarbenaddition an Norbornadien 22 direkt das ringerweiterte Produkt exo-3,4-Dibrombicyclo-[3.2.1] octa-2,6-dien 23.⁴⁵⁾



Reduktive Entfernung des allylischen Bromatoms und nochmalige Addition von Dibromcarben an die reaktivere (gespanntere, elektronenreichere und sterisch leichter zugängliche) Doppelbindung des Fünfrings würde direkt das gewünschte Tribromid 20 liefern. Aus diesen Überlegungen ergibt sich das in Schema 4 zusammengefaßte Synthesekonzept von 20.

Schema 4: Synthesekonzept zur Darstellung von 20



Die Dibromcarbenaddition an das nach MOORE⁴⁵⁾ darstellbare 3-Brombicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien 24 ergab sowohl bei konventioneller Durchführung⁴⁶⁾ der Reaktion (Zugabe von $CHBr_3$ zur Olefin/ $KOC(CH_3)_3$ -Suspension) als auch nach der

Methode von MAKOSZA⁴⁷⁾ ein Produkt, welches sich nicht unzersetzt destillieren ließ, aber nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluens: Ether) kristallin anfiel.

Im Massen-Spektrum gibt sich die Verbindung durch "parent-peaks" bei $m/e = 275$, 277 und 279 ($MP^+ - Br$, mit dem bei der natürlichen Isotopenverteilung zu erwartenden Verhältnis von $1 : 2 : 1$) als Monoaddukt zu erkennen, kann aber wegen der im 1H -NMR-Spektrum fehlenden Absorption für ein zum Brom geminales Proton nicht das gewünschte allylische Bromid sein.

Aufgrund der spektralen Daten kommt der Substanz die Struktur eines 3,3,4-Tribromtricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-7-ens zu: Das 1H -NMR-Spektrum zeigt eine A_2B_2 -Typ-Signalgruppe zweier olefinischer Protonen, zentriert um $\delta = 6.30$ ppm, ein Multiplett für ein allylisches Brückenkopfproton bei $\delta = 3.10$ ppm, eine Signalgruppe für vier Protonen zwischen $\delta = 2.35$ ppm und $\delta = 2.80$ ppm, ein Dublett ($^3J = 4.0$ Hz) für ein Proton bei $\delta = 2.00$ ppm und ein Multiplett für ein Proton zwischen $\delta = 1.10$ ppm und $\delta = 1.60$ ppm. Die Absorption für das Cyclopropanproton ist im Vergleich zur entsprechenden Signalgruppe im 1H -NMR-Spektrum des 3,3-Dibromtricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-7-ens³⁷⁾ zu einem Dublett halber Intensität vereinfacht. Aufgrund der Kopplungskonstanten von $^3J = 4$ Hz schreiben wir diesem Addukt die exo-

Konfiguration zu - im Einklang mit der Stereochemie der Carbenaddition an bicyclische Olefine.^{44),48)}

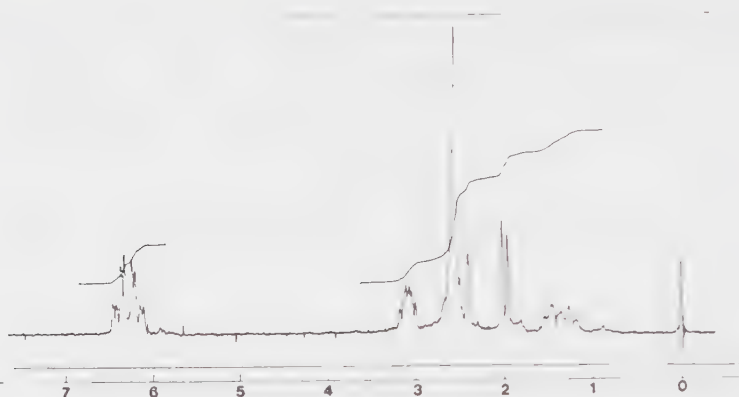
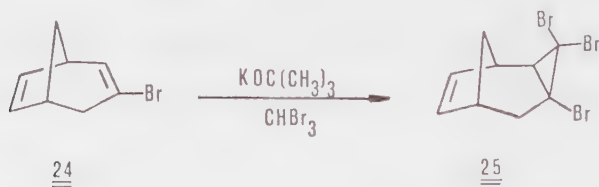


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von 3,3,4-Tribrom-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-7-en 25
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

Diese unerwartete Addition des Dibromcarbens an die halogensubstituierte Doppelbindung findet Vorläufer in der Literatur.^{44),49)}



Auch die systematische Variation der Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur (von -40°C bis $+40^{\circ}\text{C}$), Zutropfzeit von CHBr_3 (10 - 50 min für 0,3 molaren Ansatz), Reaktionsdauer (sofortiges Quenchen des Reaktionsgemisches mit Wasser nach der Zugabe von Bromoform, Nachrührzeit bis zu drei Stunden) und Konzentrationsverhältnis der Reaktionspartner ($\underline{24} : \text{CHBr}_3 / \text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ von 2 : 1 bis 1 : 2) führte stets zur (ausschließlichen) Bildung von 25.

Um die möglicherweise störende Intervention des aus 24 generierbaren Bishomocyclopentadienidanions und seine Umlagerung in endo-6-Ethynylbicyclo[3.1.0]hex-2-en⁵⁰⁾ zu umgehen, wurde die Carbenaddition nach einem inversen Verfahren durch Zugabe von Kalium-tert. Butanolat zum Olefin/ CHBr_3 -Gemisch versucht. Das hierbei anfallende Produktgemisch konnte durch Chromatographie an Kieselgel mit n-Hexan als Eluens in zwei Komponenten getrennt werden.

Die erste Fraktion enthält 25, während es sich bei der mit 12%iger Ausbeute isolierten zweiten Verbindung nach Aussage des Massen-Spektrums ebenfalls um ein Monoaddukt handeln muß.

Im ^1H -NMR-Spektrum gibt sich diese Substanz als das gewünschte allylische Bromid zu erkennen: Die beiden olefinischen Protonen erzeugen ein schmales Multiplett, welches um $\delta = 6,15$ ppm zentriert ist. Das zum Brom geminale Was-

serstoffatom erscheint als dublettisiertes Dublett ($^3J = 1.4$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz) bei $\delta = 4.46$ ppm, während die restlichen sechs Protonen zu einer komplexen Absorption zwischen $\delta = 1.5$ ppm und $\delta = 3.2$ ppm führen.

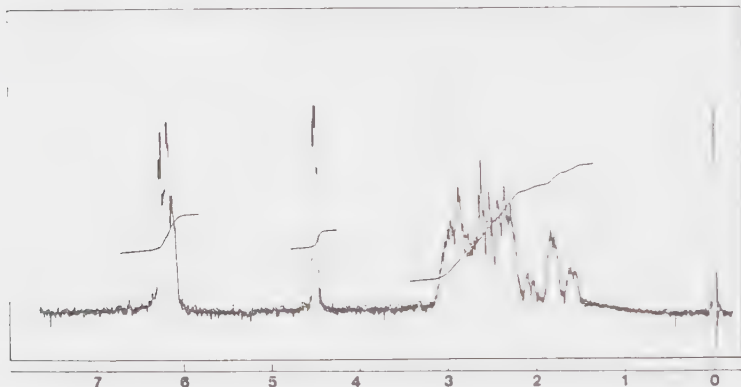
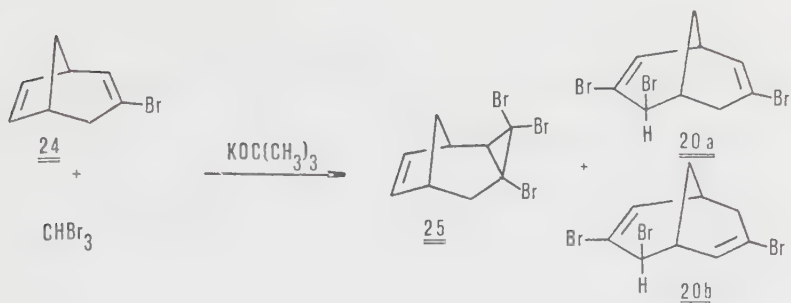


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von exo-3,4,7-Tribrombicyclo-
[3.3.1]nona-2,6(7)-dien 20
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

Wegen der Kopplungskonstanten $^3J = 1.4$ Hz weisen wir diesem Tribromid die exo-Konfiguration zu, während eine Unterscheidung der beiden möglichen Doppelbindungsisomeren 20a und 20b nicht getroffen werden kann. Die beabsichtigte Cyclisierung zum Barbaralansystem sollten aber beide Isomere eingehen können.

Leider konnte kein Weg gefunden werden, die prädominierende Bildung von 25 zurückzudrängen.



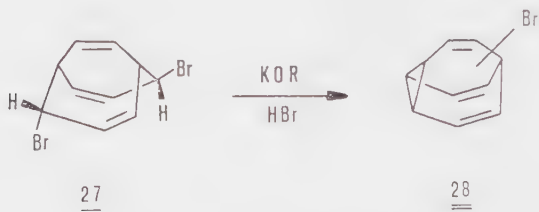
Bestätigt wird die Strukturzuordnung von 20 durch seine Reduktion mittels LiAlH_4 zum Dibromid 26a,b.



Auch das ^1H -NMR-Spektrum von 26 (triplettisiertes Dublett ($^3J = 4.2 \text{ Hz}$, $^4J = 0.9 \text{ Hz}$) für zwei olefinische Protonen bei $\delta = 6.34 \text{ ppm}$, komplexes Multiplett zwischen $\delta = 1.4 \text{ ppm}$ und $\delta = 3.2 \text{ ppm}$ für acht Wasserstoffe) läßt keine Entscheidung zwischen den Doppelbindungsisomeren zu.

3.2 Darstellung des 3,7-Dibromtricyclo[2.2.1.0^{2,8}]- nona-3,6-diens

Der von uns gewählte Weg der Barbaralansynthese durch cyclisierende HBr-Eliminierung aus einem bicyclischen Vorläufer wurde auch erfolgreich in der Bullvalenchemie beschrieben. So konnte das trans-Dibromid 27 durch Behandeln mit Basen in Brombullvalen 28 übergeführt werden.⁵¹⁾

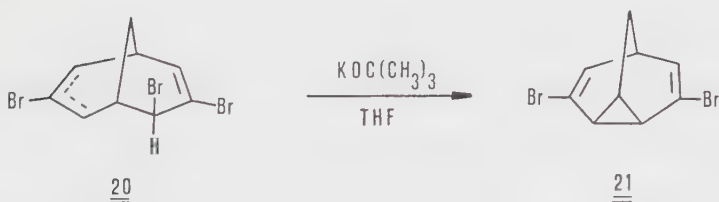


Wegen der guten Ausbeute der Ringschlußreaktion bei Verwendung von Kalium-tert. Butanolat/tert.-Butanol in der Synthese von 28 wurde diese Base/Solvens-Kombination für die HBr-Eliminierung aus 20 zuerst versucht. Überraschenderweise ergab sich nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches im ¹H-NMR-Spektrum kein Hinweis auf die Bildung von 3,7-Dibrombarbaralan.

Auch die Versuche mit Kalium-tert. Butanolat/Ether, KOH/Tetrahydrofuran und KOH/Dimethylsulfoxid blieben erfolglos.

Erst bei der Umsetzung des Tribromids 20 mit Kalium-tert. Butanolat in Dimethylsulfoxid konnte in mäßiger Ausbeute (ca. 19%) ein verunreinigtes Produkt erhalten werden, dessen ^1H -NMR-Spektrum die für das 3,7-Dibrombarbaralan erwarteten Signale zeigte.

Als Methode der Wahl erwies sich schließlich die Eliminierung durch Kalium-tert. Butanolat in Tetrahydrofuran, bei der in (maximal) 84%iger Ausbeute ein farbloser, intensiv (nach Orangen) riechender Feststoff isoliert werden konnte, dessen spektrale Daten ihn eindeutig als das gewünschte 3,7-Dibrombarbaralan 21 ausweisen.



Das Massen-Spektrum zeigt neben den Molekülpeaks von $m/e = 274$, 276 und 278 das typische Fragmentierungsmuster: $m/e = 194$ und 196 ($\text{M}^+ - \text{Br}$) und $m/e = 116$ ($\text{M}^+ - 2 \text{ Br}$).

Im Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum gibt sich die fluktuierende Struktur des Moleküls durch Mittelwertbildung zu erkennen.

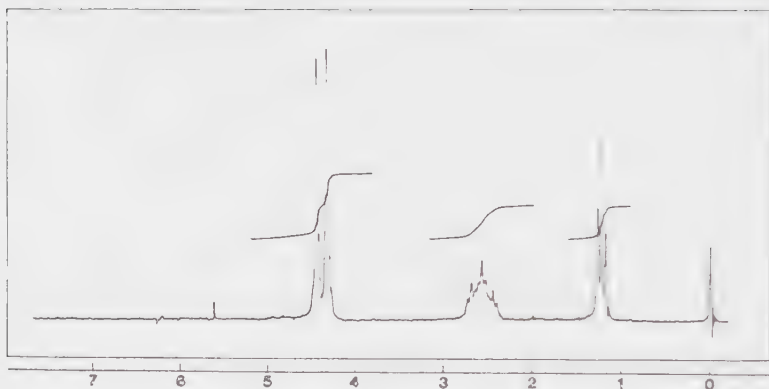
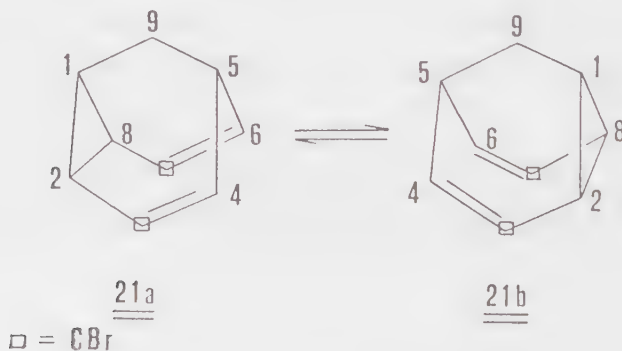


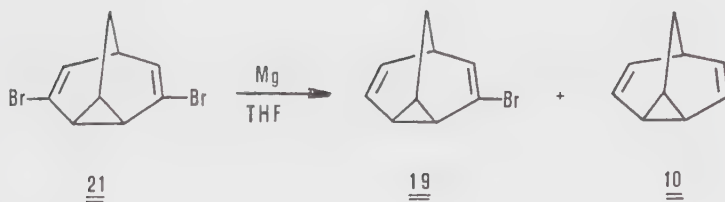
Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von 3,7-Dibrombarbaralan 21
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

Das Triplet ($^3J = 2.5 \text{ Hz}$) der beiden Protonen an C-9 erscheint bei $\delta = 1.23 \text{ ppm}$ und ist damit wie alle anderen Signale relativ zu den entsprechenden Signalen des Barbaralans zu tieferem Feld verschoben. Die infolge der bei Raumtemperatur schnell verlaufenden Cope-Umlagerung



21a $\rightleftharpoons$ 21b chemisch äquivalenten Brückenkopfprotonen (H_1, H_5) bedingen das um $\delta = 2.55$ ppm zentrierte Multi-
plett, während die Absorption der durch Austausch gleich-
wertigen Protonen an C-2, C-4, C-6 und C-8 durch Wegfall
einer vicinalen Kopplung als Dublett ($^3J = 7.1$ Hz) bei
 $\delta = 4.38$ ppm erscheint.

Chemisch abgesichert wird die Struktur des 3,7-Dibrom-
barbaralans durch seine Reduktion zum 3-Brombarbaralan
19 und Barbaralan 10 mittels Magnesium in Tetrahydrofu-
ran.



3.3 Synthese symmetrisch und unsymmetrisch 3,7-disubstituierter Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-diene mit 3,7-Dibrombarbaralan als Synthon

Bekanntlich zeichnen sich Vinylhalogenide durch ihre Reaktionsträgheit aus. Dennoch erwies sich 3,7-Dibrombarbaralan als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung weiterer in den Positionen 3 und 7 funktionalisierter Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-diene.

So konnte durch Umsetzung des 3,7-Dibrombarbaralans 21 mit wasserfreiem CuCN in siedendem Dimethylformamid (Rosenmund-von Braun-Reaktion in der Variante von FRIEDMAN und SHECHTER⁵²⁾) ein kristallines Produkt in 30%iger Ausbeute isoliert werden, dessen Molekülpeak im Massen-Spektrum bei $m/e = 168$ auf den Ersatz der beiden Bromatome durch Cyano-
gruppen hindeutet.



Daß trotz der drastischen Reaktionsbedingungen (2 h bei 153° C) das Barbaralangerüst erhalten blieb^{a)}, zeigt das

a) Zur Pyrolyse des Barbaralans vgl. 32c)

^1H -NMR-Spektrum mit dem für symmetrisch 3,7-disubstituierte Barbaralane typischen Aufspaltungsmuster in drei Signalgruppen: Bei $\delta = 1.23$ ppm erscheint das charakteristische Triplet ($^3J = 2.5$ Hz) für die beiden Protonen an C-9, bei $\delta = 2.83$ ppm das Multiplett der Wasserstoffe an C-1 und C-5 und bei $\delta = 4.67$ ppm das Dublett ($^3J = 7.1$ Hz) für die vier Protonen an C-2, C-4, C-6 und C-8. Im IR-Spektrum findet sich die Absorptionsbande der Nitrilgruppe bei $\bar{\nu} = 2220 \text{ cm}^{-1}$. a)

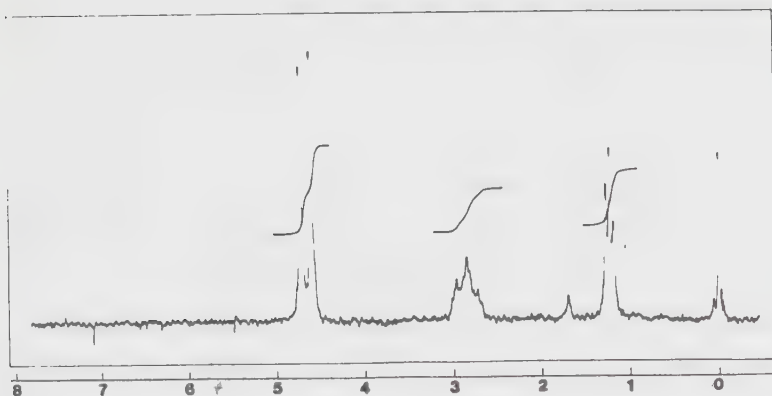


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von 3,7-Dicyanobarbaralan 29
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

a) Das Dicyanobarbaralan 29 könnte als Edukt zur Synthese verschiedener Carbonylderivate des Barbaralans dienen. Nach den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt. Auch die Einführung nur einer Nitrilfunktion wurde nicht versucht.

Durch Anwendung kupferorganischer Reagenzien⁵³⁾ sind Vinylhalogenide weiteren Reaktionen zugänglich. Bei der Umsetzung des 3,7-Dibrombarbaralans 21 mit Kupferdimethyl-lithium in Tetrahydrofuran/Ether bei -60°C unter Argon wurde ein Reaktionsgemisch erhalten, das nach Aussage des Gaschromatogramms aus fünf Komponenten besteht. Die drei Hauptbestandteile konnten gaschromatographisch getrennt und identifiziert werden.

Die Verbindung mit der kleinsten Retentionszeit zeigt im Massen-Spektrum einen Molekülpeak von $m/e = 132$. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen ein Triplett ($^3J = 2.5 \text{ Hz}$) für zwei Wasserstoffe bei $\delta = 1.01 \text{ ppm}$ und ein scharfes Singulett für drei Protonen im allylischen Bereich bei $\delta = 1.73 \text{ ppm}$. Zwei Multipletts treten bei $\delta = 2.21 \text{ ppm}$ (2 H) und $\delta = 3.79 \text{ ppm}$ (4 H) auf. Bei $\delta = 5.54 \text{ ppm}$ beobachtet man ein Triplett ($^3J = 7.5 \text{ Hz}$) für ein olefinisches Proton.

Diese Daten kennzeichnen die erste Komponente eindeutig als 3-Methyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-2,6-dien 17.

Die zweite (Haupt-) Komponente hat den für 3,7-Dimethylbarbaralan 20 erwarteten Molekülpeak bei $m/e = 146$.

Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt: das Triplett ($^3J = 2.5 \text{ Hz}$) für die beiden Wasserstoffe an C-9 erscheint bei $\delta = 0.99 \text{ ppm}$, die beiden Methylgruppen geben Anlaß zu einem scharfen Singulett bei $\delta = 1.73 \text{ ppm}$,

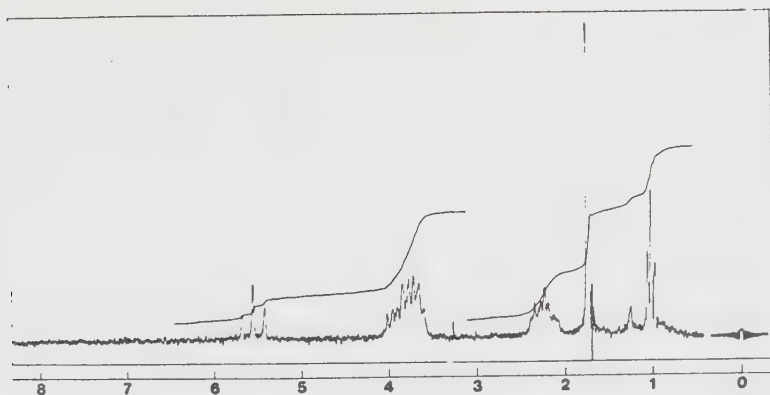


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von 3-Methylbarbaralan 17
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

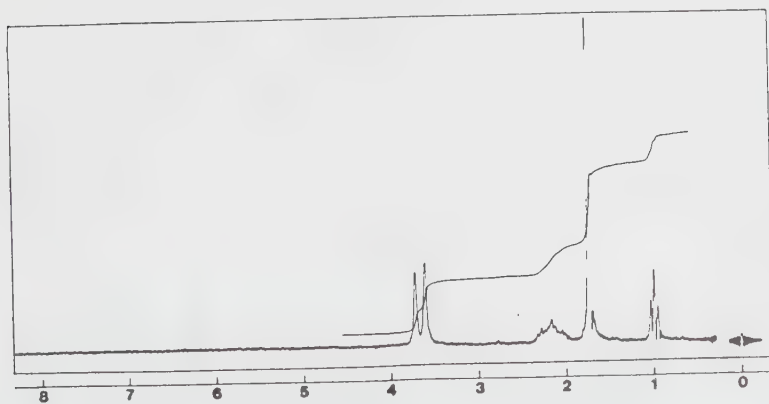


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum von 3,7-Dimethylbarbaralan 30
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

das Multiplett für die Protonen an C-1 und C-5 liegt bei $\delta = 2.16$ ppm und das Dublett ($^3J = 7.0$ Hz) der vier Wasserstoffe von C-2, C-4, C-6 und C-8 bei $\delta = 3.68$ ppm.

Die Komponente mit der längsten Retentionszeit gibt sich mit den Molekülpeaks von $m/e = 210$ und 212 als Monobromderivat des Barbaralans zu erkennen und weist auf Monomethylierung des 3,7-Dibrombarbaralans hin. Die chemischen Verschiebungen der Signalgruppen im ^1H -NMR-Spektrum liegen erwartungsgemäß zwischen den entsprechenden Absorptionen des 3,7-Dibrom- bzw. 3,7-Dimethylbarbaralans. So tritt das Triplet ($^3J = 2.5$ Hz) der beiden aliphatischen Brückenvonprotonen bei $\delta = 1.11$ ppm auf, während die Brückenkopf-

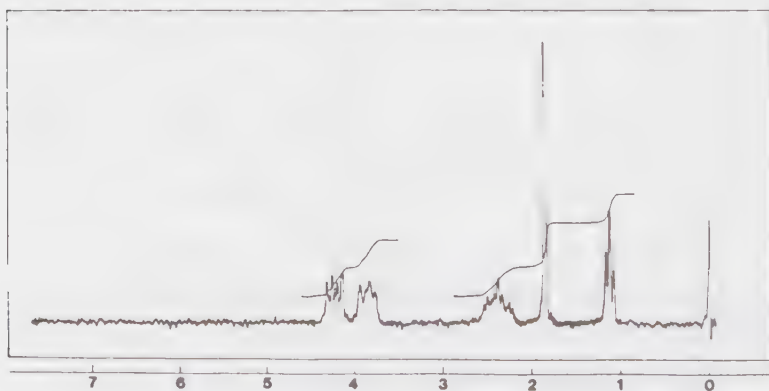
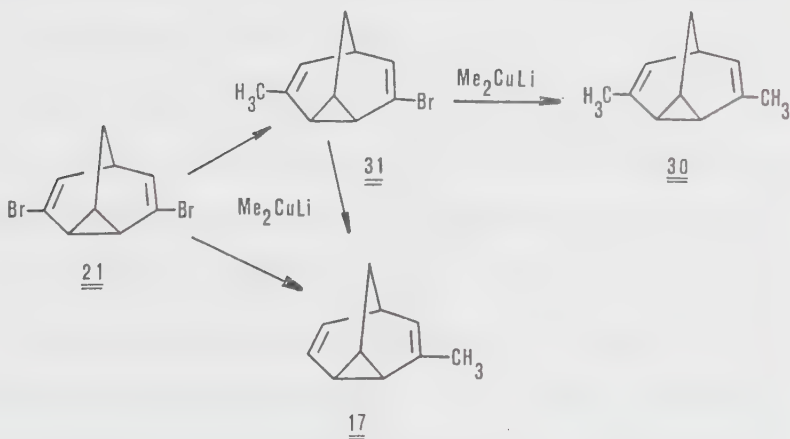


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von 3-Brom-7-methylbarbaralan 31
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

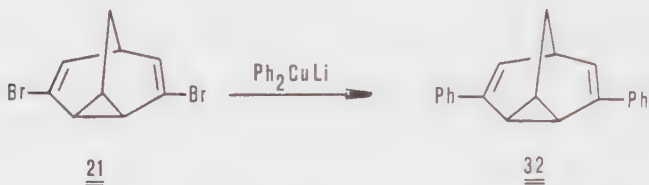
protonen das Multiplett bei $\delta = 2.36$ ppm erzeugen. Das Singulett der Methylgruppe ist im Vergleich zum analogen Signal des Dimethylbarbaralans zu tieferem Feld nach $\delta = 1.83$ ppm verschoben. Die zum Brom vicinalen Protonen zeigen ein Multiplett bei $\delta = 4.22$ ppm, während die der Methylgruppe benachbarten Wasserstoffe als komplexe Absorption bei $\delta = 3.84$ erscheinen. Damit ist die dritte Komponente als 3-Brom-7-methyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-2,6-dien 31 ausgewiesen.

Chemisch wird diese Strukturzuordnung durch die Überführung von 31 in 30 mit Kupferdimethylolithium bestätigt.



Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß auch bei Verwendung eines hohen Überschusses an $(\text{CH}_3)_3\text{CuLi}$ in der Umsetzung mit 21 stets 31 nachgewiesen werden konnte. Die Bildung von 17 ist auf Spuren von Wasser zurückzuführen und kann aus 21 oder 31 erfolgt sein.

Die Hoffnung, durch Einsatz von Kupferdiphenyllithium einen leichten Zugang zum 3,7-Diphenyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-2,6-dien 32 zu finden, erfüllte sich nur teilweise.



Auch bei systematischer Abänderung der Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur von -40°C bis $+25^{\circ}\text{C}$, wechselnde Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches THF/ Et_2O , bis zehnfacher Überschuß des Reagenzes) konnte im besten Falle mit ca. 10%iger Ausbeute ein öliges Reaktionsprodukt isoliert werden, dessen ^1H -NMR-Spektrum die Substanz zwar als 3,7-Diphenylbarbaralan 32 erkennen läßt, wegen erhöhter Absorption im aromatischen und aliphatischen Bereich aber Verunreinigung anzeigt (s. exp. Teil). Da eine wirksame Methode zur Reinigung von 32 nicht gefunden werden konnte, wurde auf die ^{13}C -NMR-kinetische Untersuchung dieser Verbindung verzichtet.

4. Die Cope-Umlagerung in 3,7-disubstituierten Barbaralanen

Die Cope-Umlagerung erfolgt im Barbaralansystem zu schnell, als daß man sie mit herkömmlichen Methoden der Kinetik verfolgen kann. Zur Untersuchung von Reaktionen, deren Aktivierungsenergien weniger als 84 kJ/mol betragen, ist die NMR-Spektroskopie erfolgreich eingesetzt worden. Insbesondere sind die Spektren von Molekülen mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung temperaturabhängig, so daß aus der Veränderung der Linienform die kinetischen Parameter der Reaktion bestimmt werden können.⁵⁴⁾

In diesem Zusammenhang gewinnt seit einiger Zeit die ^{13}C -NMR-Spektroskopie⁵⁵⁾ dynamischer Prozesse zunehmend an Bedeutung, da die ^{13}C -NMR-Spektren wegen der Protonenentkopplung leichter analysierbar und in der Regel linienärmer als die ^1H -NMR-Spektren sind.^{19c), 23)}

Um bei der NMR-kinetischen Messung den einfachen Fall eines Zweiseitenaustausches ohne Kopplung zu realisieren, wurde deshalb eine ^{13}C -DNMR-Untersuchung der symmetrisch 3,7-disubstituierten Barbaralane durchgeführt. Da zur Zeit dieser Arbeit in der Literatur keine ^{13}C -DNMR-Daten der Cope-Umlagerung im Barbaralan 10 vorlagen, wurde der Grundkörper mit in die Untersuchung einbezogen, um valide Referenzwerte bei der Diskussion der kinetischen Resultate sicherzustellen.^{a)}

a) Herrn Prof. Dr. H. Günther und Herrn Dr. H. Schmickler danken wir an dieser Stelle für die Aufnahme und Auswertung der ^{13}C -DNMR-Spektren.

4.1 Ergebnisse der ^{13}C -DNMR-Untersuchung am Barbaralansystem

Die Resultate der ^{13}C -DNMR-Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind entsprechende kinetische Daten weiterer 3,7-disubstituierter Barbaralane aus der Literatur aufgeführt.

Die Tieftemperaturspektren wurden in den Lösungsmittelgemischen $\text{CS}_2/\text{d}_8\text{-THF}$ (10, 30) und $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_2\text{F}$ (21, 29) aufgenommen.

Die Arrhenius'sche Aktivierungsenergie E_a und der Frequenzfaktor A (bzw. $\log A$) wurden gemäß der Arrhenius-Gleichung (1)

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (1)$$

aus dem Arrhenius-Diagramm ($\log k$ vs. $1/T$), $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ nach der Eyring-Gleichung (2)

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (2)$$

aus dem Eyring-Diagramm ($\log(k/T)$ vs. $1/T$) ermittelt.

Die in der Tabelle 3 angegebenen Fehler sind die statistischen Fehler der Regression. Da die Auswertung der Spektren jedoch nach den für schnellen und langsamen Austausch gültigen Näherungsformeln durchführbar war, wie ein Vergleich mit den Ergebnissen einer vollständigen Linienformberechnung im Falle von zwei Verbindungen zeigte, konnte auch eine Fehlerfortpflanzungsrechnung für "random" Fehler in k und T gemacht werden. Danach ergeben sich folgende Unsicherheiten:

$$\Delta H^\ddagger \quad 2.4\%; \quad \Delta S^\ddagger \quad 51\%; \quad \Delta G^\ddagger \quad 0.8\%.$$

Tabelle 3: Kinetische Daten der Cope-Umlagerung 3,7-disubstituierter Barbaralane

Verbindung	E_a (kJ/mol)	log A	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)	$\Delta G_{25}^\ddagger$ (kJ/mol)	r ^{a)}	Ref.
Barbaralan	35.98 $\pm$ 0.84 31.98 $\pm$ 0.38	13.6 $\pm$ 0.3 12.71 $\pm$ 0.10	33.47 $\pm$ 0.84 30.25 $\pm$ 0.38	6.69 $\pm$ 4.18 -6.53 $\pm$ 1.92	31.80 31.17	0.999	25 diese Arbeit
3,7-Dibrom- barbaralan	35.52 $\pm$ 0.75	12.26 $\pm$ 0.18	33.72 $\pm$ 0.71	-16.15 $\pm$ 3.31	38.53	0.997	diese Arbeit
3,7-Dicyano- barbaralan	31.13 $\pm$ 0.50	12.42 $\pm$ 0.11	29.54 $\pm$ 0.50	-11.84 $\pm$ 2.68	33.05	0.998	diese Arbeit
3,7-Dimethyl- barbaralan	41.30 $\pm$ 0.50	13.04 $\pm$ 0.12	39.41 $\pm$ 0.63	-1.72 $\pm$ 2.22	39.75 39.92	0.999	22a diese Arbeit
3,7-Diphenyl- barbaralan			28.45 $\pm$ 1.26	-34.73 $\pm$ 5.02	38.91		22a
7-Chlor-3- methoxy-2,4- dimethylb.					35.98 ^{b)}		22b
7-Chlor-2,4- dimethyl-3- trimethylsi- lyloxb.					39.33 ^{c)}		22b

a) Korrelationsfaktor b) 178 K c) 192 K

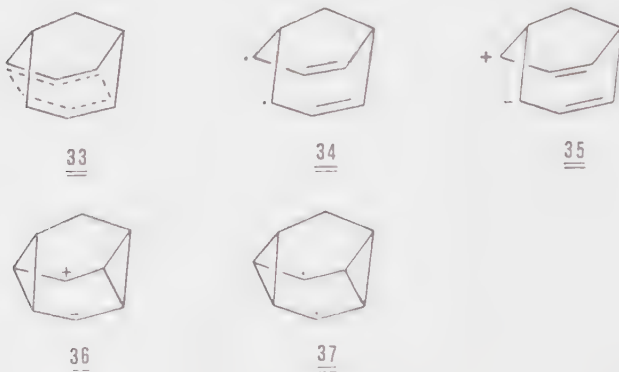
Tabelle 3: Kinetische Daten der Cope-Umlagerung 3,7-disubstituierter Barbaralane

Verbindung	E_a (kcal/mol)	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol K)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	Ref.
Barbaralan	8.6 ± 0.2 7.62 ± 0.09	13.6 ± 0.3 12.71 ± 0.10	8.0 ± 0.2 7.23 ± 0.09	1.6 ± 1.0 -1.56 ± 0.46	7.6 7.69	25 diese Arbeit
3,7-Dibrom- barbaralan	8.49 ± 0.18	12.26 ± 0.18	8.06 ± 0.17	-3.86 ± 0.79	9.21	diese Arbeit
3,7-Dicyano- barbaralan	7.44 ± 0.12	12.42 ± 0.11	7.06 ± 0.12	-2.83 ± 0.64	7.90	diese Arbeit
3,7-Dimethyl- barbaralan	9.87 ± 0.12	13.04 ± 0.12	9.42 ± 0.15	-0.41 ± 0.53	9.5 9.54	22a diese Arbeit
3,7-Diphenyl- barbaralan			6.8 ± 0.3	-8.3 ± 1.2	9.3	22a
7-Chlor-3- methoxy-2,4- dimethylb.					8.6 (178 K)	22b
7-Chlor-2,4- dimethyl-3- trimethylsi- lyloxib.					9.4 (192 K)	22b

4.2 Diskussion der kinetischen Resultate

Nach Goldstein⁵⁶⁾ ist die trivial-logische Voraussetzung für die vollständige Aufklärung eines Reaktionsmechanismus die Aufstellung eines kompletten Satzes (plausibler) mechanistischer Alternativen. Geeignet geplante Experimente dienen zur Einschränkung der Möglichkeiten, bis nach diesem Ausschließungsprinzip der "richtige" Mechanismus aufgedeckt ist.

In diesem Sinne wären für die Cope-Umlagerung im Barbaralansystem a priori die 2, 3, 4, 5 und 6 entsprechenden Zwischenstufen bzw. Übergangszustände 33, 34, 35, 36 und 37 zu diskutieren.



Zunächst soll die mit dem 3,7-Disubstitutionsmuster intendierte Realisation der diradikaloiden Form 37 überprüft

werden. In Anlehnung an die Argumentation von SCHMID¹³⁾ ist es hierbei zeckmäßig, die für die Cope-Umlagerung im Barbaralansystem beobachteten Substituenteneffekte mit den Radikalstabilisierungsenergien (RSE) der betreffenden Gruppen zu vergleichen. Dies gilt a fortiori, als das starre Molekülgerüst des Barbaralans und die Art der in dieser Arbeit verwendeten Substituenten die Berücksichtigung konformativer und sterischer Einflüsse weitgehend erübrigen.

Bekanntlich differieren die aus kinetischen Untersuchungen⁵⁷⁾ gewonnenen RSE in Abhängigkeit von der durchgeführten Bestimmungsmethode (aus Bindungsenthalpien⁵⁸⁾, Ringöffnungsreaktionen gespannter Systeme⁵⁹⁾ und dem Zerfall von Azoalkanen⁶⁰⁾) und der Sicherheit zusätzlicher Annahmen (über sterische Wechselwirkung und die Aktivierungsenergie der Radikalrekombination) beträchtlich. So umfassen die in der Literatur publizierten Werte für den radikalstabilisierenden Effekt der Nitrilfunktion einen Bereich zwischen 23.0 und 48.5 kJ/mol.⁶¹⁾ Um einen konsistenten Satz an Radikalstabilisierungsenergien zu erhalten, ist es daher naheliegend, die aus einem Reaktionstyp in einem bestimmten System erhaltenen RSE-Werte für den beabsichtigten Vergleich heranzuziehen. Im Zusammenhang mit der Cope-Umlagerung via Cyclohexa-1,4-diyl 6 kommt denjenigen Radikalstabilisierungsenergien besondere Bedeutung zu, die aus der Ringöffnungsreaktion des Bicyclo[2.2.0]hexans hergeleitet wurden. Die diesbezüglichen Werte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Radikalstabilisierungsenergien aus Ringöffnungsreaktionen von Bicyco[2.2.0]hexanderivaten

Gruppe	RSE (kJ/mol)	Lit.
CH ₃	-5.02 ± 2.09	62
Br	4.18 ± 7.53	63
CN	28.87 ± 4.18	64
Cl	6.28 ± 3.35	65

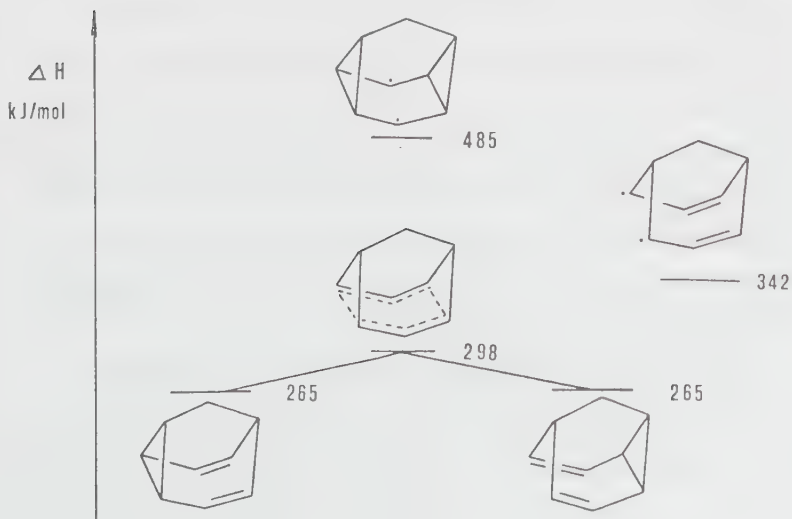
Unterstellt man, daß die Cope-Umlagerung im Barbaralansystem über das Tetracyclo[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]nona-3,7-diyl 27 verläuft, dann sollte nach Tabelle 4 die Cyanofunktion die größte Auswirkung auf die Aktivierungsenergie des Reorganisationsprozesses haben. Wegen ihrer geringen Raumbeanspruchung und Linearität wird der Substituenteneffekt der Nitrilgruppe (fast) ausschließlich elektronischen Ursprungs sein.

In der Tat beobachtet man nach Tabelle 3 für das 3,7-Dicyanobarbaralan 29 eine Reduktion der Aktivierungsenthalpie um 0.71 kJ/mol gegenüber dem Grundkörper. Vergleicht man aber diese Differenz mit der RSE von 28.87 kJ/mol, so hätte - unter Zugrundelegung des diradikaloiden Mechanismus und eines multiplikativen Substituenteneffekts - jede Cyano-
gruppe nur ca. 1.3% ihrer radikalstabilisierenden Wirkung

ausgeübt - im scharfen Gegensatz zu den Ergebnissen von Schmid et al. im offenen Hexa-1,5-diensystem. Dieser minimale Effekt schließt den Weg der Cope-Umlagerung über 37 aus und muß seine Erklärung im Zusammenhang eines plausiblen Reaktionsmechanismus erfahren.

Die Umgehung der diradikaloiden Route wird verständlich aus einer thermochemischen Betrachtung des Barbaralansystems. Eine grobe Abschätzung der Standardbildungsenthalpien durch Inkrementrechnung nach BENSON^{57a), 66)} ergibt für Barbaralan 10 $\Delta H_f^0 \sim 265$ kJ/mol, daraus für den Übergangszustand $\Delta H_f^0 \sim 298$ kJ/mol und für 37 $\Delta H_f^0 \sim 485$ kJ/mol. Schema 5 zeigt das halbquantitative Enthalpiediagramm der entarteten Cope-Umlagerung im Barbaralansystem.

Schema 5: Semiquantitatives Enthalpiediagramm der degenerierten Cope-Umlagerung im Barbaralansystem



Der Enthalpieunterschied zwischen dem Übergangszustand und dem hypothetischen Diradikal beträgt demnach 182 kJ/mol. Auch bei 100%iger Wirksamkeit der radikalstabilisierenden Nitrilgruppen würde 37 noch ca. 124 kJ/mol über dem tatsächlichen Übergangszustand liegen. Die für die Cyanofunktion gezogenen Folgerungen gelten sicherlich in verstärktem Maße für die anderen Substituenten.

Die Wirkung von Phenylgruppen ist wegen der beträchtlichen räumlichen Beanspruchung weniger direkt abzuschätzen. Aber auch bei Freiwerden der gesamten Radikalstabilisierungsenergie im Übergangszustand ($2 \times 51,04 \text{ kJ/mol}^{13}$) würde 37 noch um ca. 80 kJ/mol zu energiereich sein, um als Transient der Cope-Umlagerung infrage zu kommen. In der Tat haben KESSLER und OTT^{22a)} ebenfalls nur einen vernachlässigbar kleinen Effekt der Phenylgruppe beobachten können.

Berücksichtigt man, daß die geringe Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung in cis-1,2-Divinylcyclopropanen auf die zu ca. 75% im Übergangszustand freiwerdende Ringspannung zurückzuführen ist, muß der diradikaloide Mechanismus im Barbalansystem als unrealistisch angesehen werden, da er zum einen nicht von diesem reaktionserleichternden Effekt profitiert, zum andern durch den Aufbau eines weiteren Cyclopropanringes einen zusätzlichen Energieaufwand erfordert. Aus diesem Grunde ist auch die Bedeutung des Zwitterions 36 als Zwischenstufe der Cope-Umlagerung nur gering zu veranschlagen.

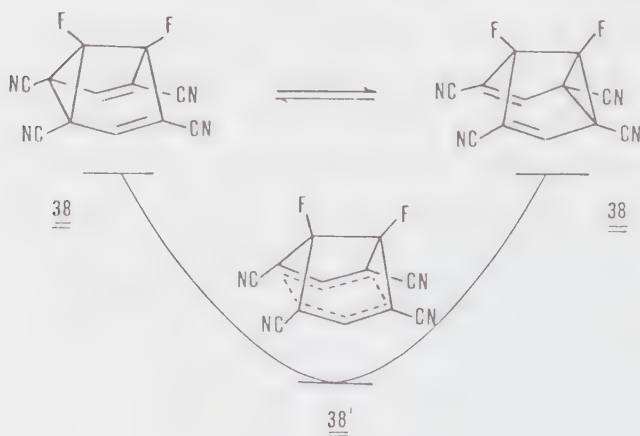
Der reaktionsbeschleunigende Effekt der Ringspannung verweist auf das andere mechanistische Extrem der Cope-Umlagerung, die anfängliche Bindungslösung unter Ausbildung von Bicyclo[3.3.1]nona-3,6-dien-2,8-diyl 34. Der für dieses Di-radikal aus Gruppeninkrementen abgeschätzte Wert der Standardbildungsenthalpie beträgt zwischen $\Delta H_f^0 = 344.8 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta H_f^0 = 338.1 \text{ kJ/mol}$ und liegt damit wenigstens 40 kJ/mol über dem Energieinhalt des Cope-Übergangszustandes.

Substituenten in den Positionen 3 und 7 sollten keine stabilisierende Wirkung auf 34 ausüben. 34 (und damit auch 36) erscheint daher als Zwischenstufe der Cope-Umlagerung von 3,7-disubstituierten Barbaralanen wenig attraktiv.

Interessant ist aber, daß die abgeschätzte Differenz zwischen den Standardbildungsenthalpien von 34 und des faktisch durchlaufenen Übergangszustandes in der Größenordnung der Radikalstabilisierungsenergien liegt. Substituenten in den Positionen 2 und 8 (sowie 4 und 6) sollten daher im Barbaralansystem einen zumindest qualitativ gleichen Effekt zeigen, wie er für das 2,5-Disubstitutionsmuster im Hexa-1,5-dien beobachtet wurde. Die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen am 3,4-Homotropiliden mit der (nur schwach stabilisierenden) Methylgruppe wurden im Sinne einer solchen Verschiebung des Reaktionsmechanismus zum diallylischen Extrem gedeutet.^{22a)} Entsprechende Beobachtungen für überbrückte 3,4-Homotropilidene mit stärker stabilisierenden Substituenten stehen noch aus und erfordern, damit die Cope-Umlagerung entartet bleibt, eine symmetrische Tetrasubstitution.

Der (thermodynamische) Substituenteneinfluß auf die Gleichgewichtslage der Cope-Umlagerung überbrückter 3,4-Homotropilidene ist hingegen eingehend (vornehmlich an unsymmetrisch annelierten Semibullvalenen) untersucht worden.⁶⁷⁾

Interesse beanspruchen in diesem Zusammenhang theoretische Arbeiten von HOFFMANN^{5a)} und DEWAR⁶⁸⁾. Durch Vergleich der stabilisierenden Wirkung von Substituenten (an den terminalen C-Atomen der Allyltriaden) auf den Grund- und Übergangszustand der Cope-Umlagerung überbrückter 3,4-Homotropilidene kommen die Autoren übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß elektronenziehende Gruppen in den Positionen 1,3,4 und 6 des Cope-Systems einen reaktionsbeschleunigenden Effekt ausuben sollen. Ihre Untersuchung gipfelt in der Voraussage, daß in substituierten Semibullvalenen wie 38 die Aktivierungsenergie bis zu negativen Werten abgesenkt wird und damit der Übergangszustand



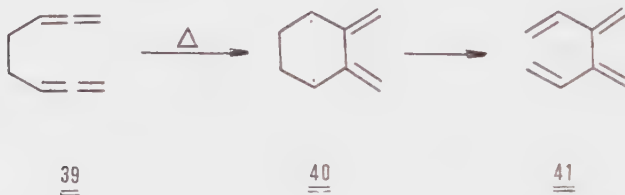
der Cope-Umlagerung zur stabilen Molekülform wird, 38' wäre dann eine nichtklassische neutrale Spezies mit delokalisierten σ -Bindungen im Grundzustand.

Aus der vorangegangenen Erörterung ergibt sich, daß von den diskutierbaren Mechanismen der Cope-Umlagerung im Barbaralansystem nur das pericyclische Modell übrigbleibt. Offensichtlich ist hier die durch das Molekülgerüst bedingte strukturelle Störung des Cope-Systems der dominierende Faktor, der jedem Substituenteneffekt von Gruppen in der 3,7-Position den Rang ablauft. Dennoch bedürfen die beobachteten kleinen aber signifikanten Effekte einer Interpretation.

MINDO/2-Rechnungen von DEWAR und LO⁶⁸⁾ lassen eine qualitative Deutung der gefundenen Effekte zu: hiernach besitzen die Kohlenstoffatome 3 und 7 im Übergangszustand der Cope-Umlagerung eine erhöhte Elektronendichte gegenüber dem Grundzustand. Elektronendonatoren an diesen Positionen würden sich daher destabilisierend auf den Energieinhalt des Übergangszustandes auswirken und damit die Cope-Umlagerung verlangsamen. Elektronenakzeptoren hingegen sollten leicht favorisierend wirken. Dies entspricht den experimentellen Befunden dieser Arbeit.

5. 2,3-Dimethylen-cyclopenta-1,4-diy1

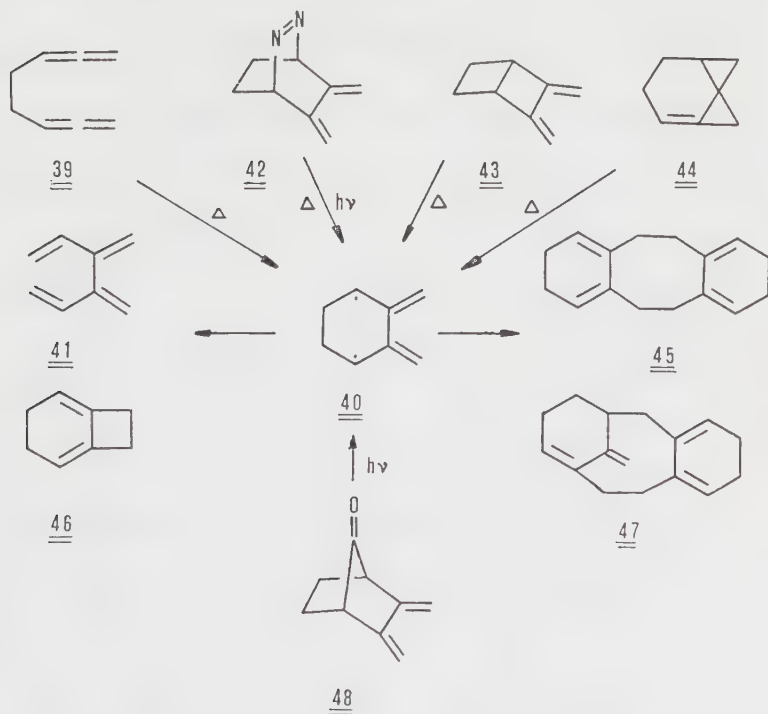
Der stufenweise Verlauf einer sigmatropen 3,3 -Verschiebung über ein stabilisiertes Cyclohexa-1,4-diy1 konnte von ROTH und ERKER⁶⁹⁾ in der Thermolyse des Octa-1,2,6,7-tetraens 39 demonstriert werden.



Der Nachweis der intermediären Bildung des 2,3-Dimethylen-cyclohexa-1,4-diyls stützt sich auf die Generierbarkeit dieses Diradikals aus verschiedenen Vorläufern, die Unabhängigkeit der für 40 erwarteten Reaktionsverzweigung von der Struktur der Edukte und dem Einfluß des Spinzustandes von 40 auf den eingeschlagenen Reaktionsweg (Dimerenbildung aus dem Triplett). Die unterschiedlichen Zugänge zum (Singulett)-2,3-Dimethylen-cyclohexa-1,4-diy1 und die beobachtete Produktenbildung zeigt Schema 6.

Die Annahme einer planaren Geometrie des 2,3-Dimethylen-cyclohexa-1,4-diyls konnte durch die stereochemische Analyse von HEIBER⁷⁰⁾ bedingt bestätigt werden.

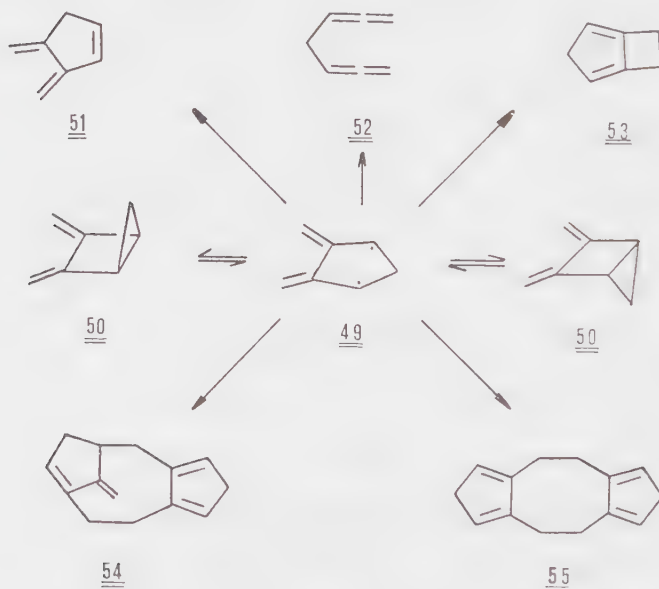
Schema 6: Bildungs- und Reaktionsweisen des 2,3-Dimethyl-
lencyclohexa-1,4-diyls 40



Die Fragen, die mit der wahrscheinlichsten Struktur von 40 zusammenhängen, treten bei seinem niederen Homologen 2,3-Dimethylcyclopenta-1,4-diyl 49 nicht auf. Hier sollte die Geometrie des Fünfringes eine planare Struktur des Diradikals erzwingen.

Auch 49 bietet - neben der zu erwartenden Dimerenbildung aus dem Triplettzustand - die Möglichkeit einer Vielfalt intramolekularer Konkurrenzreaktionen (Schema 7).

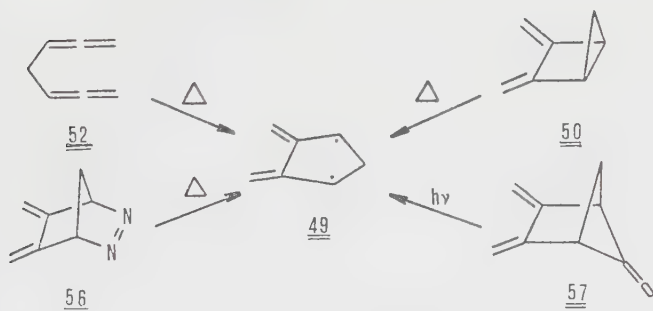
Schema 7: Reaktionswege für 2,3-Dimethylencyclopenta-1,4-diy1 49



Zusätzlich zu den für 40 beobachteten Reaktionsmöglichkeiten könnte der Fünfring die Rekombination der beiden Radikalzentren induzieren und damit die im Fall von 40 nicht realisierbare Ringinversion $50 \rightleftharpoons 49 \rightleftharpoons 50$ zugänglich machen.

In Analogie zum höheren Homologen sollten 50, 52, 56 und 57 als Vorläufer von 49 dienen können.

Schema 8: Bildungsmöglichkeiten von 2,3-Dimethylencyclo-penta-1,4-diy1 49

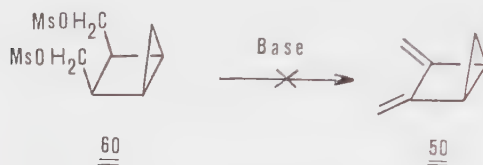


In der Tat konnte BÜSCHGEN⁷¹⁾ zeigen, daß die Thermolyse des Diallens 58 das bicyclische Dien 59 liefert.



Als besonders attraktives Edukt zur Generierung von 49 erscheint 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en 56, da es zusätzlich auch als Vorläufer von 2,3-Dimethylenbicyclo[2.1.0]pentan 50 geeignet sein könnte. Diese Möglich-

keit beansprucht insoweit Interesse, als das Dimesylat 60 nicht die Elimination zu 50 eingeht.⁷¹⁾



Aufgabe des zweiten Teils dieser Arbeit war es, einen Zugang zu 56 zu finden und seine Eignung als Substrat von 49 zu überprüfen.

6. Synthesekonzept zur Darstellung des 5,6-Dimethylen-
-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens

Der klassische Zugang zum 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptan-
system ist die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien-
derivaten mit den Estern der Azodicarbonsäure.⁷²⁾ Der na-
heliegende Syntheseplan, durch Verwendung von 2,3-Dicarb-
methoxycyclopenta-1,3-dien bei der Diensynthese und Über-
führung der Esterfunktionen in die exocyclischen Doppel-
bindungen zu 56 zu gelangen, scheitert an der Tatsache, daß
disubstituierte Cyclopentadiene in der [4 + 2] Cycloaddition
zu einem Gemisch führen.⁷³⁾

Es ist daher zweckmäßig, das Synthesekonzept auf die Funk-
tionalisierung der endocyclischen Doppelbindung im 2,3-Di-
carb methoxi-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en 61a zu grün-
den. Für die erforderliche Bildung von zwei neuen C-C-Bin-
dungen bietet sich die wiederholte Addition eines Diens an
dieses Substrat an.

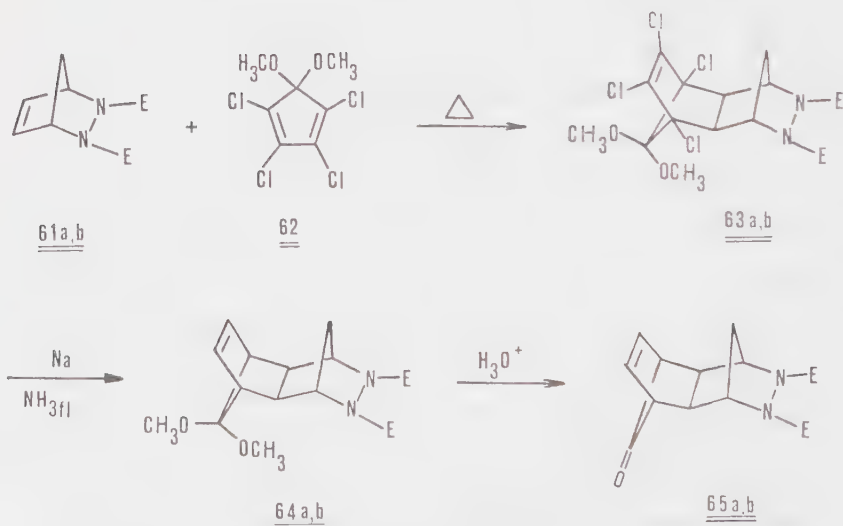
SOLOWAY et al.⁷⁴⁾ haben eine Fülle von Diels-Alder-Reak-
tionen von 61 beschrieben. So reagiert 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-
tetrachlorcyclopenta-1,3-dien 62⁷⁵⁾ mit 61b in 44%iger Aus-
beute zum Addukt 63b.

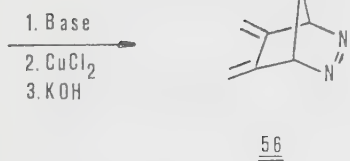
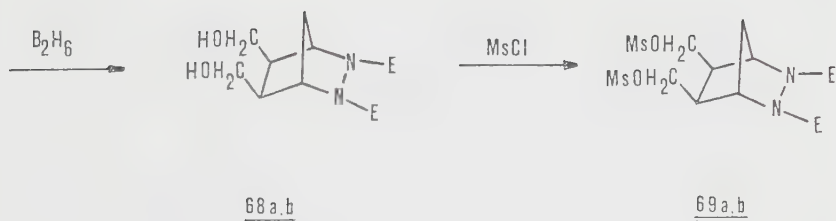
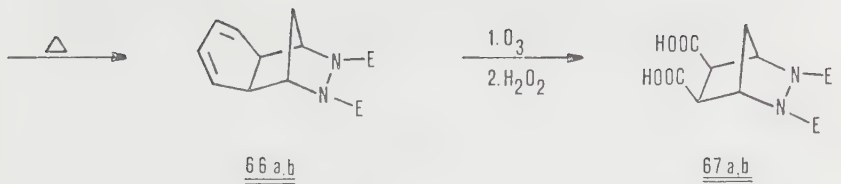
Reduktive Dechlorierung mit anschließender Deketalisierung
würde zum Keton 65b führen, dessen thermische Decarbonylie-
rung⁷⁶⁾ das Dien 66b liefern sollte. Die Ozonolyse des Cy-

clohexadienringes würde nach oxidativer Aufarbeitung die Dicarbonsäure 67b ergeben, welche durch Behandeln mit Di-boran zum Diol 68b reduziert werden sollte. Dimesylierung und anschließende Elimination würde das exocyclische Dien-system auf der einen Molekülseite erzeugen, Verseifung, De-carboxylierung und Oxidation die Azofunktion auf der an-deren. Das Synthesekonzept von 56 ist aus Schema 9 ersicht-lich.

Schema 9: Synthesekonzept für die Darstellung von 56

Serie a: $E = CO_2CH_3$; Serie b: $E = CO_2C_2H_5$





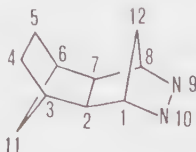
7. Synthese des dimesylierten exo,exo-5,6-Bis(hydroxymethyl)-2,3-dimethoxycarbonyl-2,3-diazabicyclo [2.2.1] heptans

Um die Struktur der einzelnen Zwischenprodukte der geplanten Syntheseroute leichter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersuchen zu können, wurde als Ausgangssubstanz der Dimethylester 61a⁷²⁾ gewählt.

Nach 42stündigen Umsatz von 61a mit 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopenta-2,3-dien 62⁷⁵⁾ in siedendem Toluol^{a)} wurde mit 70%iger Ausbeute das kristalline Diels-Alder-Addukt 63a isoliert. (Partiellen) Aufschluß über die Stereochemie des Produkts liefert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Die Protonen an der Ringverknüpfung (C-2, C-7)^{b)} erscheinen als Singulett bei $\delta = 2.94$ ppm, zeigen also keine signifikante Kopplung mit den Brückenkopfprotonen (1-H, 8-H). Da im Norbornensystem die Kopplungskonstante zwischen dem Brückenkopfproton und dem vicinalen endo-Proton angenähert Null⁷⁷⁾ beträgt, muß eine exo-Addition von 62 an 61a erfolgt sein.

a) Die Reaktionsführung in Lösung empfiehlt sich gegenüber der Umsetzung in Substanz nach SOLOWAY durch leichtere Aufarbeitung und Ausbeutesteigerung.

b) Es gilt folgende Numerierung:



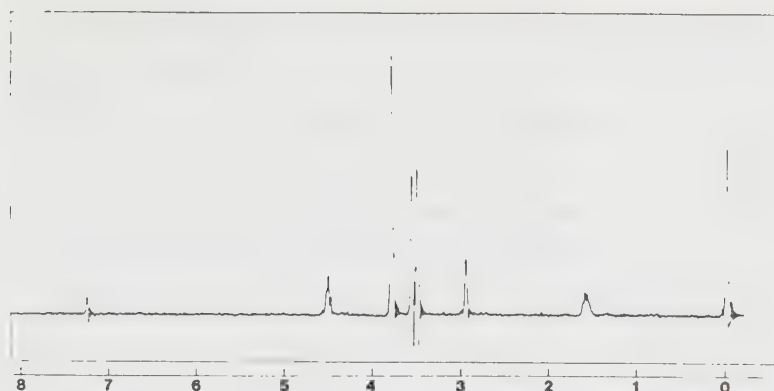
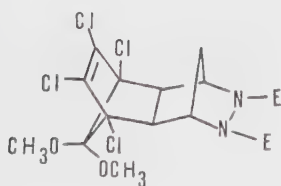


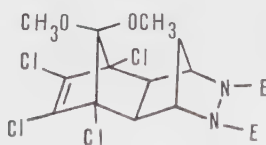
Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von 63a

(CDCl_3 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

Das Addukt ist somit als 63a oder als 70 zu formulieren:



63a



70

Eine Entscheidung zwischen der endo,exo- und der exo,exo-Struktur gestattet das ^1H -NMR-Spektrum des dechlorierten Produkts (s.u.).

Der Ersatz der Chloratome in 63a durch Wasserstoffatome gelingt durch Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak bei -70°C . Das in mäßiger Ausbeute (ca. 24%) gewonnene Produkt zeigt im Massen-Spektrum den erwarteten Molekülpeak bei $m/e = 338$ und gibt sich im ^1H -NMR-Spektrum als endo,exo-9,10-Dimethoxycarbonyl-11,11-dimethoxy-9,10-diazatetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en 64a zu erkennen:

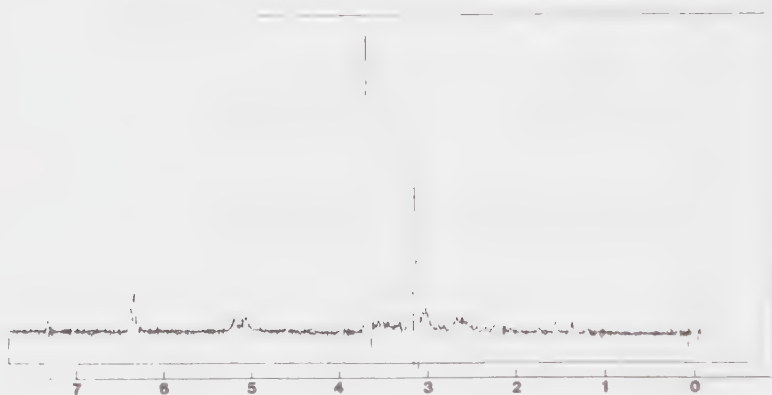


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von 64a

(CDCl_3 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

Zusätzlich zu den für 63a beobachteten Signalgruppen erscheinen bei $\delta = 6.32$ ppm ein Triplett für zwei olefinische Protonen und bei $\delta = 3.00$ ppm ein Multiplett für zwei

allylische Brückenkopfprotonen. Die Wasserstoffe an der Ringverknüpfung geben nun Anlaß zu einem Multipllett bei $\delta = 2.60$ ppm, koppeln also mit 3-H und 6-H. Die Wasserstoffe an C-2 und C-7 müssen daher die exo-Position im dimethoxisubstituierten Norbornensystem einnehmen, womit die endo, exo-Stereochemie von 63a und 64a ausgewiesen ist.

Die Deketalisierung von 64a erfolgt in 84%iger Ausbeute durch Behandeln mit 3 m wäßriger Perchlorsäure⁷⁸⁾ bei Raumtemperatur. Im Massen-Spektrum tritt der Parent-Peak ($M^+ - CO$) bei $m/e = 264$ auf. Die Carbonylfunktion an C-11 erscheint im IR-Spektrum bei hohen Wellenzahlen (1763 cm^{-1}), wie es für gespannte Ketone zu erwarten ist.⁷⁹⁾ Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind sämtliche Signale im Vergleich zu den entsprechenden Absorptionen von 64a zu tieferem Feld verschoben.

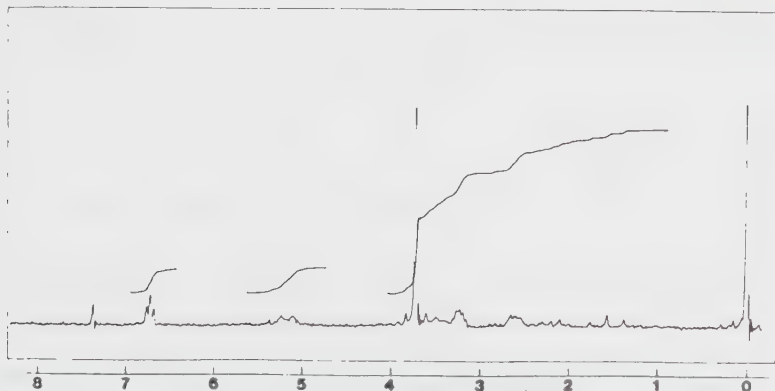


Abb. 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 65a
(CDCl_3 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

Die cheletrope Fragmentierung^{76),80)} des Ketons 65a zum Dien 66a verläuft ab 140°C und wird zweckmäßig in siedendem Brombenzol durchgeführt. Das Massen-Spektrum des Decarbonylierungsprodukts zeigt neben dem Molekülpeak bei $m/e = 264$ ein kennzeichnendes Fragmentierungssignal bei $m/e = 188$ ($M^+ - C_6H_6$), während im 1H -NMR-Spektrum ein verbreiteres Singulett bei $\delta = 5.74$ ppm für die vier olefinischen Protonen der generierten Cyclohexadieneinheit erscheint. Erwartungsgemäß addiert 66a leicht bei Raumtemperatur 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion, wobei im 1H -NMR-Spektrum des Cycloaddukts ein Triplett bei $\delta = 6.62$ ppm für zwei olefinische Wasserstoffe an die Stelle des Diensignals tritt.

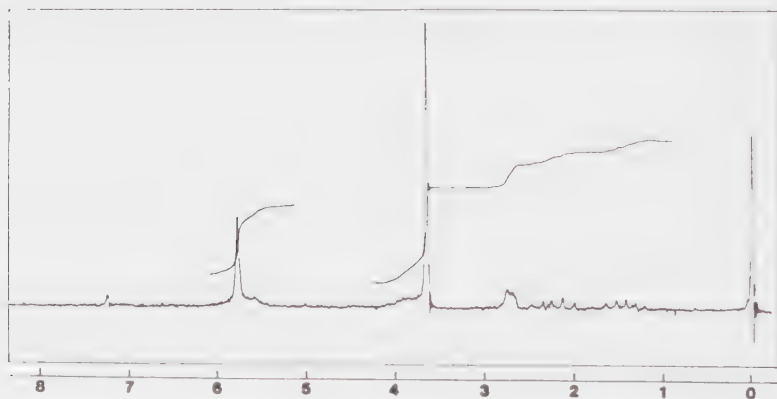
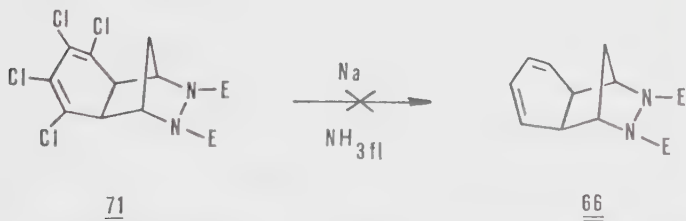


Abb. 11: 1H -NMR-Spektrum von 66a
($CDCl_3$; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

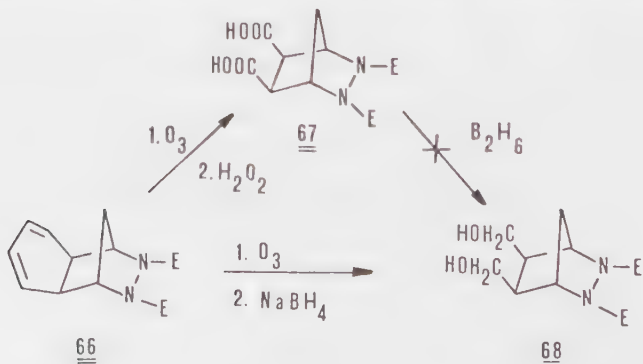
Obwohl so in Übereinstimmung mit dem Präparationsplan ein Zugang zum Dien 66a gefunden war, wurde wegen der geringen Ausbeute im zweiten Syntheseschritt und dem damit verbundenen mühsamen Reinigungsprozeß für 64a zunächst versucht, das nach MACKENZIE⁸¹⁾ gut darstellbare exo-9,10-Dimethoxycarbonyl-3,4,5,6-tetrachlor-9,10-diazatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]-undeca-3,5-dien 71 als geeignetes Ausgangsmaterial für 66a zu testen. Die Reaktion von 71 mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -70°C führte aber nicht zum gewünschten Produkt: nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums war neben der Dechlorierung eine Aromatisierung des Cyclohexadiensystems eingetreten. Eine ähnliche Reaktion fanden MACKENZIE et al. bei der basischen Verseifung von 71.



Bei der Ozonolyse des Diens 66a in Methanol/Chloroform bei -20°C fällt nach oxidativer Aufarbeitung die schwerlösliche Dicarbonsäure 67a in guter Ausbeute an. Im Massen-Spektrum von 67a tritt neben dem Molekülpeak bei $m/e = 302$ wiederum

ein charakteristisches Fragmentierungssignal bei $m/e = 187$ ($M^+ - C_4O_4H_3$) als base-peak auf. Das 1H -NMR-Spektrum der Dicarbonsäure ist wegen ihrer schlechten Löslichkeit (auch in Dimethylsulfoxid) nur mäßig aufgelöst, enthält aber die für 67a zu fordernden Absorptionen (s. exp. Teil).

Im Versuch, die Säure 67a durch Behandeln mit Diboran bei $0^\circ C$ in einem THF/DMSO-Lösungsmittelgemisch (2g 67a gelöst in 400 ml THF/DMSO (10:1)) zum Diol 68a zu reduzieren, wurde das Edukt quantitativ zurückgewonnen. Da B_2H_6 als einziges Reagenz versprach, die Überführung der Carboxilfunktion in die Hydroxylgruppe ohne Angriff auf die Esterfunktion⁸²⁾ zu gestatten, wurde nach diesem negativen Ergebnis die Dicarbonsäure 67a als präparative Zwischenstufe aufgegeben. Die Anwendung einer von BERSON⁸³⁾ angegebenen Methode erlaubte schließlich die direkte Umwandlung des Diens 66a in das Diol 68a: Durch Ozonolyse von 66a in $CHCl_3$ bei $0^\circ C$ und anschließender Reduktion des entstandenen Ozonids mit $NaBH_4$ in wäßrigem Ethanol erhält man in zufriedenstellender Ausbeute (80%) das Diol 68a als farblosen amorphen Feststoff.



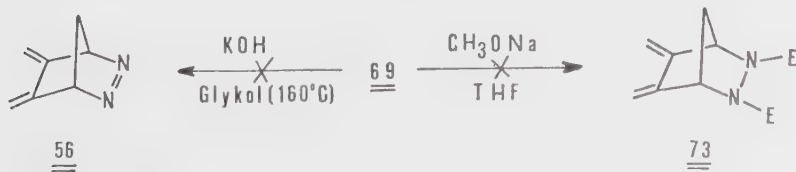
Die Bildung der Diolfunktion wird im ^1H -NMR-Spektrum von 68a durch Deuteriumaustausch der alkoholischen Protonen mit schwerem Wasser bestätigt.

Die Mesylierung der Hydroxylgruppen erfolgte schließlich in konventioneller Weise durch Umsetzung von 68a mit Methylsulfonsäurechlorid in Pyridin.

kohlenstoffatomen auszuschließen, wurde das Diol 68a mit Dihydropyran verethert. In der Tat läßt sich das Bistetrahydropyranylderivat von 68a mit ethanolischer KOH decarboxilierend verseifen, aber auch in diesem Falle konnte kein Kupferkomplex erhalten werden.

Wegen der wenig ermutigenden Ergebnisse der basischen Esterhydrolyse wurde die saure Verseifung erwogen. Da die Verseifung des Ethylesters infolge der Ethenbildung vollständig verläuft⁷⁴⁾ und das Dimesylat 69a sich als stabil gegenüber konzentrierter Schwefelsäure bei 100°C erwies, wurde 69b nach Schema 9 dargestellt und mit H_2SO_{4conc} zum entsprechenden Hydrazinsalz umgesetzt. Durch Einwirkung verschiedener Basen (KOH, CH_3ONa , $KOC(CH_3)_3$, in THF oder DMSO) auf dieses Salz konnte aber keine Eliminierung erzwungen werden.

Um daher noch getrennt die Elimination zu prüfen, wurde 69a mit CH_3ONa in THF behandelt. Auch nach sechsständigen Erhitzen am Rückfluß konnte nur das Ausgangsmaterial identifiziert werden.



Diese Reaktionsträgheit von 69a gegenüber basischen Eliminationsbedingungen zeigt erneut die sterische Unzugänglichkeit der endo-Wasserstoffatome im Norbornansystem.⁸⁵⁾

9. Zusammenfassung

Im Teil A der vorliegenden Arbeit wird die Frage untersucht, welche reaktionsmechanistische Bedeutung dem Cyclohexa-1,4-diy1 6 bei Cope-Umlagerungen mit niedriger Aktivierungsbarriere zukommt. Zur Klärung dieses Problems wird der Substituenteneinfluß auf die bei Raumtemperatur schnell verlaufende sigmatrope [3,3]-Verschiebung im Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-nona-3,6-dien 10 geprüft. Die Synthese der hierzu erforderlichen Verbindungen wird beschrieben.

Ausgehend von Norbornadien gelangt man in einer vierstufigen Synthese zum 3,7-Dibromtricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien 21, welches sich als geeignetes Substrat zur Einführung von Methyl-, Nitril- und - allerdings nur bedingt - Phenylgruppen in die 3,7-Positionen des Barbaralangerüsts erweist. Mit der angegebenen Barbaralanderstellung kann gezielt ein symmetrisches oder unsymmetrisches 3,7-Disubstitutionsmuster realisiert werden.

Die ¹³C-DNMR-Untersuchungen ergeben, daß die Cope-Umlagerung im Barbaralansystem auch bei 3,7-Disubstitution ausschließlich über den für das ungestörte Grundsystem 10 allgemein akzeptierten pericyclischen Weg verläuft. Sekundäre Effekte der Gruppen an C-3 und C-7 können qualitativ aus der theoretisch vorausgesagten Struktur des Übergangszustandes der Cope-Umlagerung im Barbaralangerüst verstanden werden.

Im Teil B dieser Arbeit sollte versucht werden, einen präparativen Zugang zum 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.1]-hept-2-en 56 zu finden, dessen Thermolyse zum 2,3-Dimethylen-cyclopenta-1,4-diy1 49, einem niederen Homologen von 6, führen würde. Die sechsstufige Synthese eines potentiellen Vorläufers dieser Diazaverbindung wird beschrieben.

Ausgehend von 2,3-Dicarbmethoxy-2,3-diazabicyclo[2.2.1]-hept-5-en 61a erhält man durch Diels-Alder-Reaktion mit 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopenta-2,3-dien 62 das exo,endo-konfigurierte Addukt 63a, das sich mit Natrium zu 64a dechlorieren läßt. Anschließend Deketalisierung und Decarbonylierung des entstandenen Ketons 65a führt zum Cyclohexadienderivat 66a, von dem aus durch Ozonisierung und nachfolgender Reduktion mit NaBH_4 das Diol 68a zugänglich ist. Dimesylierung von 68a liefert 69a als potentiellen Vorläufer von 56.

Versuche, 56 aus 69a zu generieren, führten nicht zum Ziel.

10. Beschreibung der Versuche

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR-Spektren	Hochauflösungs-Kernresonanzspektrometer Varian-A-60D Varian-NV-14
IR-Spektren	Perkin-Elmer Infrarot-Gitter-Spektrometer 325
Massen-Spektren	CH-5 MAT-Varian

Zur präparativen Trennung wurde der Gaschromatograf Varian Aerograph 90P benutzt. Als Trägergas diente Helium. Die jeweils verwendete stationäre Phase, Arbeitstemperatur und Säulenlänge sind an den entsprechenden Stellen der Versuchsbeschreibung genannt.

Für die Charakterisierung der Struktur von NMR-Signalen wurden die folgenden Buchstaben verwendet:

s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; m: Multiplett.

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Arbeitsbedingungen der säulenchromatografischen Trennungen sind im Text aufgeführt.

Herrn Dr. D. Müller sei für die Aufnahme der Massen-Spektren gedankt.

Herrn Ing.grad. R. Breuckmann danke ich für die Hilfe bei gaschromatografischen Arbeiten.

Für die Durchführung präparativer Arbeiten danke ich Herrn A. Drobný und Herrn F. Fründ.

Allen Mitarbeitern des Instituts, vornehmlich aber Herrn Dr. G. Erker, danke ich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die wertvolle Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W. R. Roth.

10.1 Synthese von 3,7-Dibromtricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-
3,6-dien 21

10.1.1 Darstellung von exo-3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]octa-
2,6-dien 23^{37),45)}

Zu einer Suspension von 204 g (1.82 mol) Kalium-tert. Butanolat und 170 g (1.85 mol) Norbornadien 22 in einem Liter Pentan werden bei -15°C unter intensivem Rühren im Verlauf von 30 min 472 g (1.86 mol) Bromoform zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wird durch Entfernen des Kühlbades auf Zimmertemperatur erwärmt und unter starkem Turbulieren solange mit Wasser versetzt, bis zwei Phasen entstehen (ca. 0.25 l). Nach dem Trennen der Phasen wird die wäßrige Schicht noch zweimal mit je 100 ml Pentan extrahiert und die vereinigten Lösungen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 0.4 Torr destilliert. Die Fraktion zwischen 70°C und 90°C wird aufgefangen.

Ausbeute: 184 g (37.7%)

10.1.2 Darstellung von 3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien
24^{37),45)}

Zu einer Suspension von 12.5 g LiAlH₄ in einem Liter was-

serfreiem Ether werden langsam unter Rühren 87.5 g (0.33 mol) Dibromid 23 zugetropft und anschließend acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Durch vorsichtiges Zutropfen einer gesättigten Na_2SO_4 -Lösung bei 0°C wird überschüssiges LiAlH_4 zerstört, die etherische Lösung über eine Nutsche abfiltriert, der Rückstand zweimal mit je 100 ml Ether gewaschen und die vereinigten Etherlösungen nach Waschen mit 200 ml Wasser über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 4 - 5 Torr destilliert und die zwischen 55°C und 75°C übergehende Fraktion aufgefangen.

Ausbeute: 56.3 g (92.2%)

10.1.3 Darstellung von 3,3,4-Tribrom-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]
non-7-en 25 und von exo-3,4,7-Tribrombicyclo[3.3.1]-
nona-2,6(7)-dien 20

Zu der kräftig gerührten Lösung von 60 g (0.324 mol) 24 und 87 g (0.344 mol) Bromoform in 300 ml absolutem Pentan werden bei -25°C portionsweise 39.55 g (0.353 mol) Kaliumtert. Butanolat gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und versetzt das Reaktionsgemisch nach einstündigem Nachrühren mit 200 ml Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Schicht zweimal mit je 80 ml Pentan extrahiert und die vereinigten Pentanauszüge über Na_2SO_4 ge-

trocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur (ca. 120 g Rückstand) werden nicht umgesetztes Bromoform und Monobromid 24 bei 0.01 Torr so weit wie möglich abdestilliert (Badtemperatur: ca. 60°C). Der dunkelbraune ölige Rückstand (ca. 70 g) wird nach Auflösen in 100 ml Hexan über neutrales Silicagel (Kieselgel 60, 70 - 230 mesh, Aktivität 2 - 3) filtriert. Das erhaltene orangefarbene Öl (ca. 65 g) wird anschließend an Kieselgel mit n-Hexan chromatographiert. Die erste Fraktion enthält das tricyclische Tribromid 25.

Ausbeute: 23.5 g (20.3%)

Fp. (CH₃OH): 52°C

MS-Spektrum: m/e = 275, 277, 279 (M⁺ - Br), 196, 198 (M⁺ - 2 Br), 117 (M⁺ - 3 Br)

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS): δ = 6.03 - 6.48 (2H, AA'BB'-Muster, olefinisch), 2.98 - 3.23 (1H, m, allylischer Brückenkopfwasserstoff), 2.35 - 2.80 (4H, m, allylisches Brückenkopfproton, -CH₂-, syn 9-H), 2,8 (1H, d (³J = 4 Hz), 2-H), 1.10 - 1.60 (1H, m, anti 9-H); vgl. Abb. 1.

In der zweiten Fraktion findet sich das bicyclische Tribromid 20.

Ausbeute: 13.5 g (11.7%)

Fp. (CH₂Cl₂, 0°C): 171°C

MS-Spektrum: $m/e = 275, 277, 279 (M^+ - Br), 196, 198 (M^+ - 2 Br), 117 (M^+ - 3 Br)$

1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS): $\delta = 6.05 - 6.32$ (2H, m, olefinisch), 4.46 (1H, dd ($^3J = 1.4$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz), 4-H), 1.5 - 3.2 (6H, m); vgl. Abb. 2.

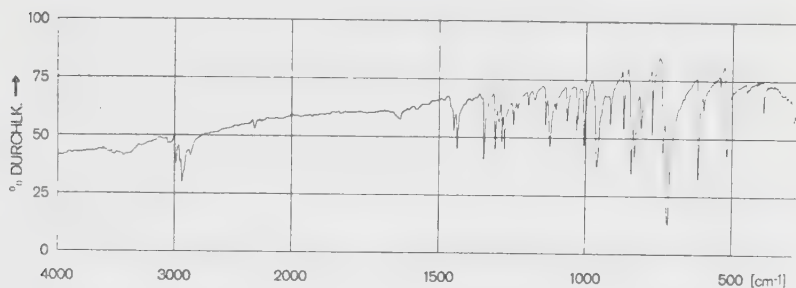


Abb. 12: IR-Spektrum von 25 (KBr)

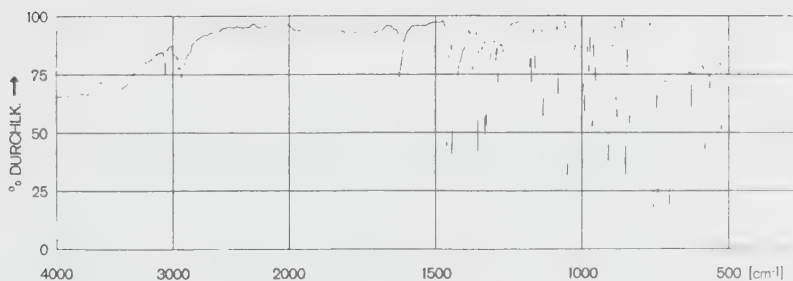


Abb. 13: IR-Spektrum von 20 (KBr)

10.1.4 Reduktion von 20 mit LiAlH_4

Eine Lösung von 7.2 g (0.02 mol) 20 in 20 ml absolutem Ether wird zu einer gerührten Suspension von LiAlH_4 in 100 ml trockenem Ether getropft und acht Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Zerstörung überschüssigen LiAlH_4 mit gesättigter Na_2SO_4 -Lösung wird die etherische Lösung abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 30 ml Ether gewaschen. Die vereinigten etherischen Lösungen wäscht man mit 100 ml Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt destilliert.

Ausbeute: 5.2 g (93.5%)

Kp. 0.04 : 59°C

MS-Spektrum: $m/e = 276, 278, 280$ (M^+)

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS): $\delta = 6.34$ (2H, td ($^3J = 4.2$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 1.4 - 3.2 (8H, m)

10.1.5 Darstellung von 3,7-Dibromtricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien 21

Für die Darstellung des Dibrombarbaralans ist es erforderlich, umkristallisiertes Tribromid 20 (Fp. ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 168°C) einzusetzen, da die Ausbeuten sonst 30% nicht überschreiten.

Zu der Suspension von 22.4 g (200 mmol) Kalium-tert. Butanolat und 190 ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man innerhalb von 30 min eine Lösung von 8 g (22.4 mmol) Tribromid 20 in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran hinzu. Die leicht exotherme Reaktion (Erwärmung auf 32°C) wird dünnschichtchromatografisch verfolgt. Das Ausgangsmaterial ist nach einer halben Stunde praktisch verschwunden. Man rührt die hellbraune Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur nach, gießt auf 150 g Eiswasser und extrahiert dreimal mit 100 ml Ether. Nach Trocknen über Na₂SO₄ zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und erhält 8.8 g hellgelbes öliges Rohprodukt. Dieses wird an 140 g neutralem Silicagel (Kieselgel 60, Korngröße 0.063 - 0.200 mm, Aktivitätsstufe 2 - 3) mit Hexan chromatografiert. Das Produkt wandert hierbei praktisch mit der Front. Nach Entfernen der letzten Lösungsmittelreste an der Ölpumpe bei Raumtemperatur hinterbleibt ein farbloses, nach Orangen riechendes viskoses Öl, welches leicht zur Kristallisation gebracht werden kann.

Ausbeute: 5.2 g (84.1%)

Fp. (Aceton/Essigester): 39°C

Kp._{0.2}: 91°C

MS-Spektrum: m/e = 274, 276, 278 (M⁺), 194, 196 (M⁺ - Br),
116 (M⁺ - 2 Br)

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS): $\delta = 4.38$ (4H, d ($^3J = 7.1$ Hz), 2-H, 4-H, 6-H, 8-H), 2.55 (2H, m, 1-H, 5-H), 1.23 (2H, t ($^3J = 2.5$ Hz), 9-H); vgl. Abb. 3.

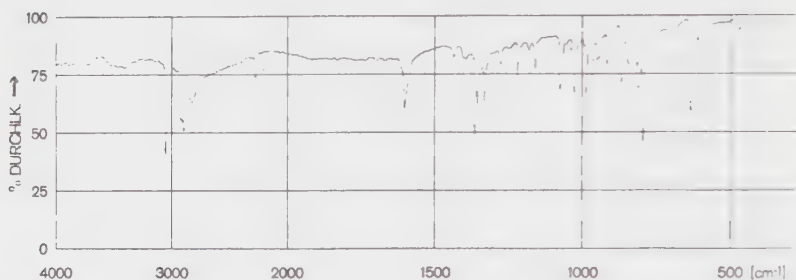


Abb. 14: IR-Spektrum von 21 (KBr)

10.1.6 Reduktion von 21 mit Magnesium zu 10 und 19

Zu der gerührten Suspension von 3.2 g (0.13 mol) mit Jod angeätzten Magnesiumspänen in 40 ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man unter Argon 0.1 ml Bromethan hinzu. Nachdem die Reaktion angesprungen ist, wird eine Lösung von 9.0 g (32.6 mmol) 3,7-Dibrombarbaralan 21 in 70 ml trockenem Tetrahydrofuran innerhalb von 20 min zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird noch acht Stunden bei 60°C weiterge-

rührt, dann das gelbliche Reaktionsgemisch in Eiswasser eingerührt und mit 200 ml Pentan aufgenommen. Die wäßrige Phase extrahiert man noch zweimal mit je 50 ml Pentan und trocknet die vereinigten Pentanauszüge über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand destilliert. Bei 13 Torr geht die an Barbaralan 10 angereicherte Fraktion (ca. 0.6 g) zwischen 65°C und 73°C über, bei 0.5 Torr und einem Siedebereich von 78°C und 90°C fängt man die 3-Brombarbaralan 19 enthaltende Fraktion (ca. 1 g) auf. Beide Fraktionen werden anschließend gaschromatografisch (2 m SE-30-Säule, 150°C , 60 ml/min Heliumdurchfluß) gereinigt. Bei diesen GC-Bedingungen erscheint 10 nach 7 min, 19 nach 20 min. Die Spektren der abgetrennten Verbindungen sind mit denen authentischer Proben von 10 und 19³⁷⁾ identisch (s. Abb. 15 - 18).

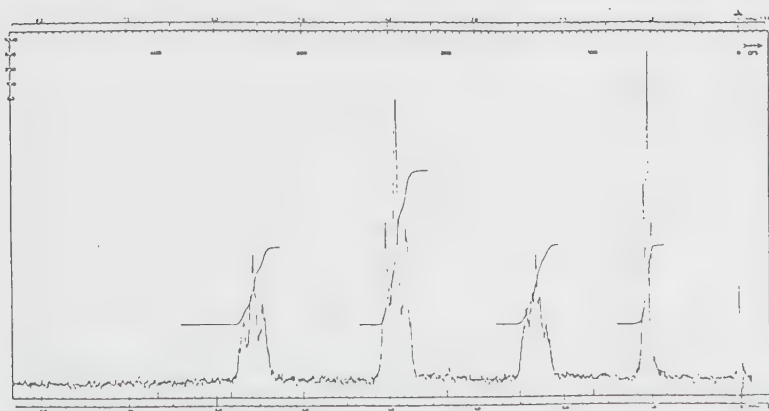


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum von Barbaralan 10

(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

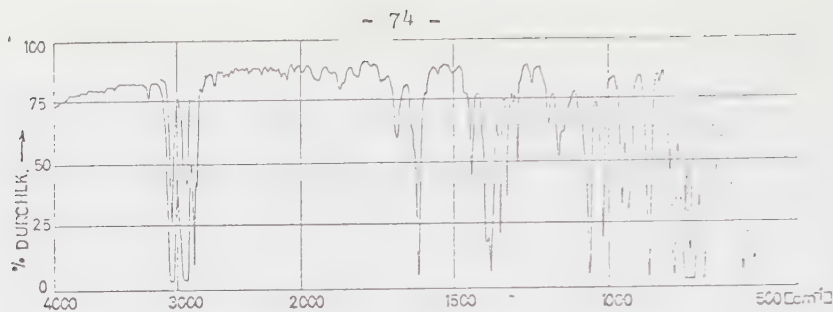


Abb. 16: IR-Spektrum von 10 (in Substanz)

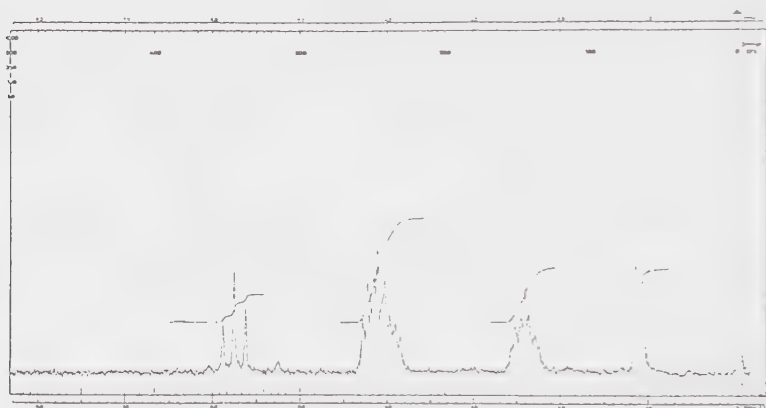


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum von 3-Brombarbaralan 19
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

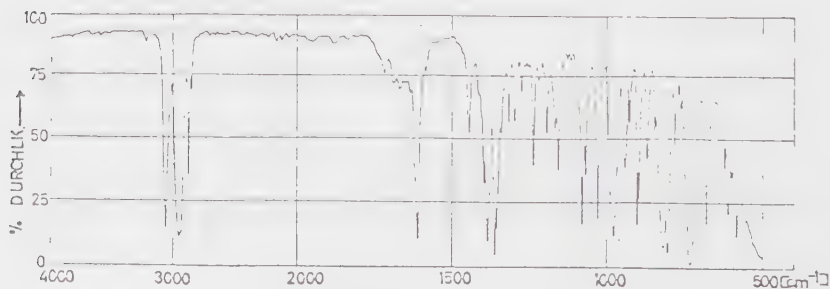


Abb. 18: IR-Spektrum von 19 (in Substanz)

10.2 Darstellung symmetrisch und unsymmetrisch 3,7-disubstituierter Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-diene mit 3,7-Dibrombarbaralan 21 als Synthon

10.2.1 Darstellung von 3,7-Dicyanotricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien 29

4 g (14.5 mmol) 3,7-Dibrombarbaralan 21 werden mit 3.12 g (34.84 mmol) CuCN in 22 ml absolutem Dimethylformamid (über Molekularsieb getrocknet) unter Argon zwei Stunden lang am Rückfluß gekocht. Die gebildete braune Reaktionsmischung wird in eine Lösung von 58 g FeCl₃·6 H₂O und 15 ml konz. Salzsäure in 45 ml Wasser gegossen und 20 min bei 60°C gehalten, um den Kupferkomplex zu zerstören. Man extrahiert die wäßrige Phase mit Ether (4 x 50 ml), wäscht die etherische Phase mit halbkonzentrierter Salzsäure (40 ml, 1 : 1), Wasser (5 x 100 ml), 10%iger Natronlauge (40 ml) und wieder mit Wasser bis zur Neutralität (4 x 100 ml). Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleibt ein hellgelber Feststoff (1.2 g) zurück, der viermal aus n-Hexan/Essigester umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0.8 g (32.9%)

Fp. (n-Hexan/Essigester): 113.5°C

MS-Spektrum: m/e = 168 (M⁺)

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS): $\delta = 4.67$ (4H, d ($^3J = 7.1$ Hz), 2-H, 4-H, 6-H, 8-H), 2.83 (2H, m, 1-H, 5-H), 1.23 (2H, t ($^3J = 2.5$ Hz), 9-H); vgl. Abb. 4.

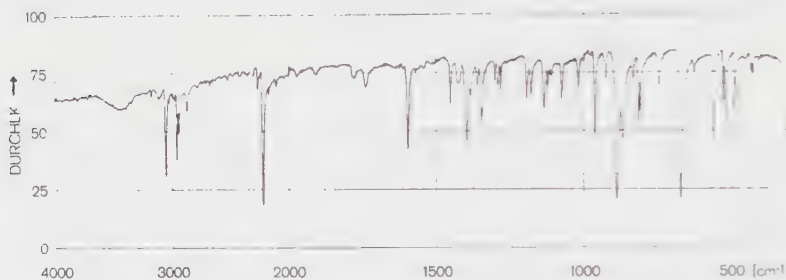


Abb. 19: IR-Spektrum von 29 (KBr)

10.2.2 Darstellung von 3-Methyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien 17 , 3,7-Dimethyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien 30 und 3-Brom-7-methyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien 31 durch Methylierung von 3,7-Dibrom-barbaralan 21

Der Suspension von 8.75 g (45.5 mmol) CuI in 75 ml absolutem Ether tropft man unter Rühren bei -30°C 80.5 ml 1.3m etherisches Methyllithium zu. Der sich zunächst abscheidende eigelbe Niederschlag löst sich wieder auf. In die fast

farblose Lösung tropft man innerhalb von einer halben Stunde bei -60°C unter Argon 3.5 g (12.7 mmol) 21 in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zu, wobei sich ein eigelber Niederschlag ausscheidet. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei -60°C wird auf -10°C aufgetaut und mit wäßrigem Ammoniumchlorid hydrolysiert (stark exotherme Reaktion). Zum Lösen der Kupfersalze gibt man konz. Ammoniak hinzu, trennt die organische Schicht ab und extrahiert die wäßrige noch zweimal mit je 50 ml Ether. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (2.5 g) wird zunächst destillativ in eine an 17 und 30 angereicherte Fraktion ($\text{Kp.}_3 = 81 - 90^{\circ}\text{C}$, 1.1 g) und eine an 31 angereicherte Fraktion ($\text{Kp.}_{0.5} = 84 - 86^{\circ}\text{C}$, 0.9 g) aufgetrennt und dann gaschromatografisch (2 m SE-30-Säule, 150°C , 60 ml Heliumdurchfluß) gereinigt. 17, 30 und 31 haben bei diesen GC-Bedingungen die folgenden Retentionszeiten: 8 min, 9 min und 22 min.

1. 3-Methylbarbaralan 17

Ausbeute: 45 mg (2.68%)

MS-Spektrum: $m/e = 132 (\text{M}^+)$

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4/TMS): $\delta = 5.54$ (1H, t ($^3J = 7.5$ Hz), olefinisch), 3.79 (4H, m, 2-H, 4-H, 6-H, 8-H), 2.21 (2H, m

1-H, 5-H), 1.73 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 1.01 (2H, t ($^3J = 2.5$ Hz), 9-H); vgl. Abb. 5.

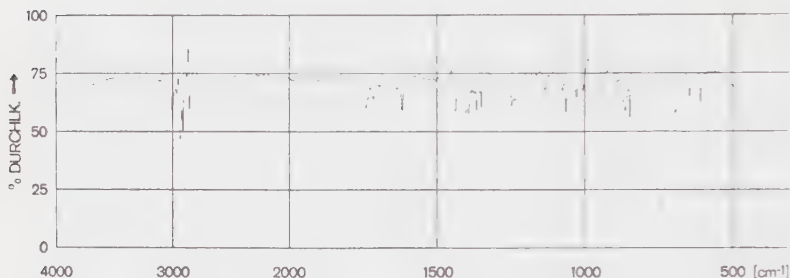


Abb. 20: IR-Spektrum von 17 (in CCl_4)

2. 3,7-Dimethylbarbaralan 30

Ausbeute: 1.0 g (54%)

MS-Spektrum: $m/e = 146$ (M^+)

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS): $\delta = 3.68$ (4H, d ($^3J = 7.0$ Hz), 2-H, 4-H, 6-H, 8-H), 2.16 (2H, m, 1-H, 5-H), 1.73 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 0.99 (2H, t ($^3J = 2.5$ Hz), 9-H); vgl. Abb. 6.

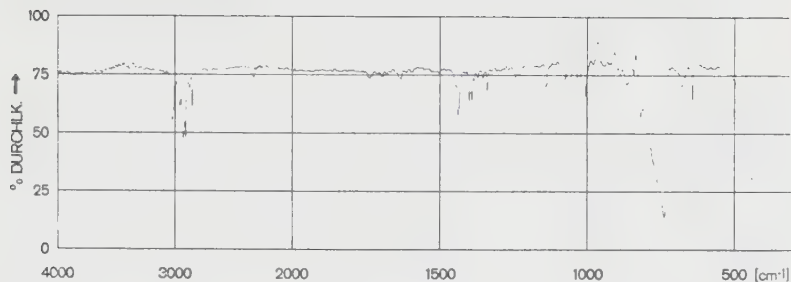


Abb. 21: IR-Spektrum von 30 (in CCl_4)

3. 3-Brom-7-methylbarbaralan 31

Ausbeute: 0.56 g (20.8%)

MS-Spektrum: $m/e = 210, 212 (M^+), 131 (M^+ - \text{Br})$

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4/TMS): $\delta = 4.22$ (2H, m, 2-H, 4-H), 3.84 (2H, m, 6-H, 8-H), 2.36 (2H, m, 1-H, 5-H), 1.83 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 1.11 (2H, t ($^3J = 2.5 \text{ Hz}$), 9-H); vgl. Abb. 7.

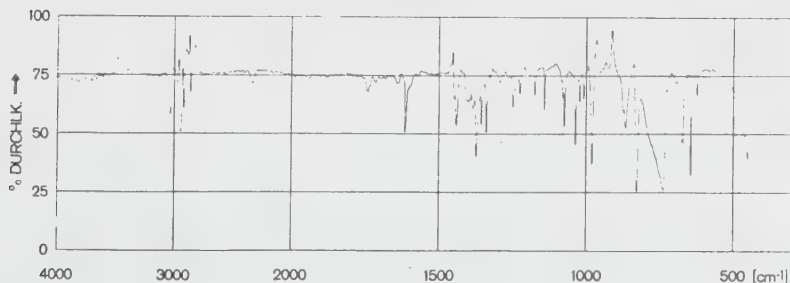


Abb. 22: IR-Spektrum von 31 (in CCl_4)

10.2.3 Darstellung von 3,7-Diphenyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-
nona-2,6-dien 32

Zu 6.9 g (1 mol) Li in 600 ml absolutem Ether gibt man unter Argon eine Lösung von 62.76 g (0.4 mol) Brombenzol in 50 ml trockenem Ether so zu, daß ein kräftiger Rückfluß aufrechterhalten bleibt. Die entstandene PhLi-Lösung wird unter Argon vom gebildeten LiBr abfiltriert.

Man suspendiert 28.7 g (0.2 mol) CuBr in 125 ml absolutem THF und fügt bei -10°C die oben dargestellte etherische PhLi-Lösung hinzu, wobei eine grüne Lösung erzielt wird. In einer Stunde tropft man 5.79 g (21 mmol) 21 in 50 ml absolutem THF bei -30°C hinzu und rührt bei dieser Temperatur über Nacht nach. Bei -10°C gibt man nacheinander wäßriges NH₄Cl und konz. NH₃ hinzu und arbeitet etherisch auf (2 x 100 ml Ether). Die mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschene Etherphase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand (6 g) wird an basischem Al₂O₃ (Firma Woelm) chromatografiert (Eluens: n-Hexan). Die nach Biphenyl als zweite Komponente erscheinende Fraktion wird anschließend destilliert, wobei man die bei 0.05 Torr zwischen 150°C und 154°C übergehende Fraktion auffängt.

Ausbeute: 0.57 g (10%)

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS): δ = 7.0 - 7.5 (10 H, m, aromatisch), 4.38 (4H, d (³J = 7.1 Hz), 2-H, 4-H, 6-H, 8-H),

2.56 (2H, m, 1-H, 5-H), 1.19 (2H, t ($^3J = 2.5$ Hz), 9-H);
vgl. Abb. 23.

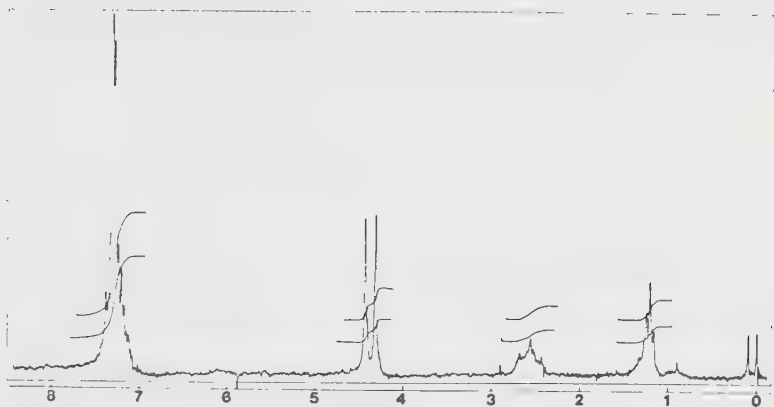


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum von 3,7-Diphenylbarbaralan 32
(CCl_4 ; innerer Standard: TMS; 60 MHz)

10.3 Synthese des dimesylierten endo,exo-5,6-Bis-hydroxi-
methyl-2,3-dimethoxycarbonyl-2,2-diazabicyclo[2.2.1]
heptans 69a

10.3.1 Darstellung von endo,exo-9,10-Dimethoxycarbonyl-
-3,4,5,6-tetrachlor-11,11,-dimethoxy-9,10-diaza-
tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en 63a

Eine Lösung von 212 g (1 mol) 2,3-Dicarbmethoxy-2,3-diaza-bicyclo[2.2.1]hept-5-en 61a^{72c}) und 343,2 g (1,2 mol) 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopenta-1,3-dien 62⁷⁵) in 700 ml Toluol wird unter Argon 42 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und aus 1 l CHCl₃/CH₃OH (1 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute: 333 g (70%)

Fp. (CHCl₃/CH₃OH): 179°C

MS-Spektrum: m/e = 474, 476, 478 (M⁺)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS): δ = 4.52 (2H, m, 1-H, 8-H), 3.78 (6 H, s, -CO₂CH₃), 3.57 (3H, s, -OCH₃), 3.51 (3H, s, -OCH₃), 2.94 (2H, s, 2-H, 7-H), 1.55 (2H, AB-System, 12-H); vgl. Abb. 8.

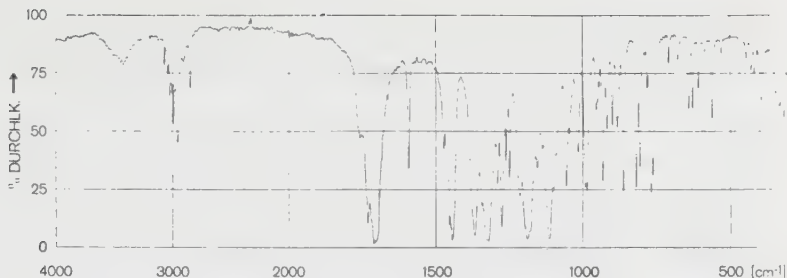


Abb. 24: IR-Spektrum von 63a (KBr)

10.3.2 Darstellung von endo,exo-9,10-Dimethoxycarbonyl-
-11,11-dimethoxy-9,10-diazatetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]
dodec-4-en 64a

142,8 g (0,3 mol) umkristallisiertes Diels-Alder-Addukt 63a werden in 1100 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren bei -70°C innerhalb von drei Stunden zu einer Lösung von 64 g (2,8 mol) Natrium in 750 ml Ammoniak getropft. Man rührt noch eine Stunde nach, versetzt die Lösungsportionsweise mit 80 g Ammoniumchlorid und läßt das Ammoniak über Nacht abdampfen.

Man hydrolysiert bei -40°C unter Argon mit 600 ml Wasser, nimmt mit 300 ml Ether auf und extrahiert die wäßrige Schicht noch zweimal mit je 150 ml Chloroform. Der größte Teil des Tetrahydrofurans wird am Rotationsverdampfer entfernt, das

zurückgebliebene Öl in 200 ml CHCl_3 gelöst, neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben 42 g dechloriertes Rohprodukt als hellgelbes Pulver zurück, welches in Ether gelöst und zweimal über basisches Al_2O_3 (Firma Woelm, Aktivitätsstufe IV) filtriert wird. Beim Einengen des Eluats fällt ein weißer Feststoff aus, der fünfmal aus Ether/Chloroform umkristallisiert wird.

Ausbeute: 24 g (23.7%)

Fp. (Ether/ CHCl_3): 79°C

MS-Spektrum: $m/e = 338$ (M^+)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS): $\delta = 6.32$ (2H, t ($^3J = 2.5$ Hz), 4-H, 5-H), 5.10 (2H, m, 1-H, 8-H), 3.66 (6H, s, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 3.18 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.12 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.0 (2H, m, 3-H, 6-H), 2.60 (2H, m, 2-H, 7-H), 1.45 (2H, AB-System ($J = 6$ Hz), 12-H); vgl. Abb. 9.

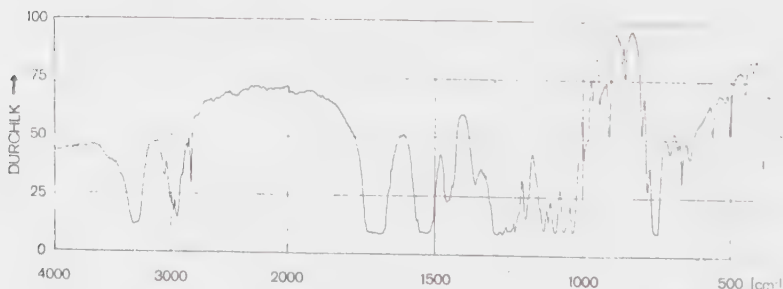


Abb. 25: IR-Spektrum von 64a (KBr)

10.3.3 Darstellung von endo,exo-9,10-Dimethoxycarbonyl-
-11-oxo-9,10-diazatetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]do-
dec-4-en 65a

Eine Lösung von 33.8 g (0.1 mol) Ketal 64a in 500 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 300 ml 3 m wäßriger Perchlorsäure versetzt. Man läßt die erhaltene Lösung drei Stunden stehen, gießt dann die Reaktionsmischung in 500 ml Eiswasser und extrahiert mit CH_2Cl_2 (3 x 150 ml). Nach dem Waschen mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (2 x 50 ml), Wasser (100 ml) und gesättigter NaCl -Lösung (100 ml) trocknet man über Na_2SO_4 . Nach Filtrieren über Kieselgel 60 (Firma Merck) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das zurückbleibende hellgelbe, schaumartige Produkt mit Ether kräftig geschüttelt. Hierbei scheidet sich das Keton in Form eines reinweißen Pulvers ab, welches aus THF/Ether umkristallisiert wird.

Ausbeute: 24.5 g (84%)

Fp. (THF/Ether, -20°C):

156°C (Gasentwicklung)

MS-Spektrum: $m/e = 264$ ($\text{M}^+ - \text{CO}$)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS): $\delta = 6.71$ (2H, t ($^3J = 2$ Hz), 4-H, 5-H), 5.15 (2H, m, 1-H, 8-H), 3.70 (6H, s, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$),

3.21 (2H, m, 3-H, 6-H), 2.58 (2H, m, 2-H, 7-H), 2.15 (1H, m, anti-12-H), 1.45 (1H, m, syn-12-H); vgl. Abb. 10.

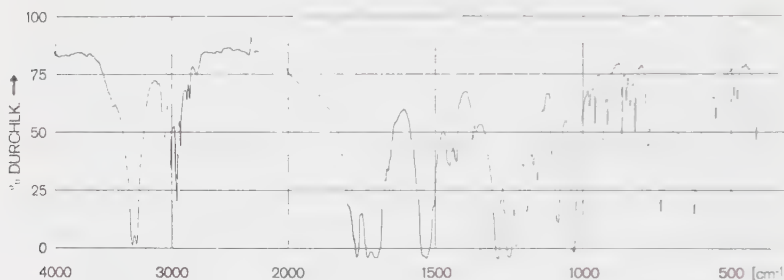


Abb. 26: IR-Spektrum von 65a (KBr)

10.3.4 Darstellung von exo-9,10-Dimethoxycarbonyl-9,10-diazatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-3,5-dien 66a

11 g (37.67 mmol) Keton 65a werden in 120 ml Brombenzol gelöst und bis zur Beendigung der Gasentwicklung am Rückfluß gekocht (20 - 30 min). Das Lösungsmittel wird bei 1 Torr so weit wie möglich abdestilliert, das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Zur Reinigung chromatografiert man die etherische Lösung des Diens an Kieselgel 60 (Firma Merck) und kristallisiert anschließend aus Methanol um.

Ausbeute: 8.5 g (85.5%)

Fp. (CH₃OH): 151°C

MS-Spektrum: m/e = 264 (M⁺), 188 (M⁺ - C₆H₆)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS): δ = 5.74 (4H, s, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 5.60 (2H, m, 1-H, 8-H), 3.65 (6H, s, -CO₂CH₃), 2.70 (2H, m, 2-H, 7-H), 2.22 (1H, m, anti-11-H), 1.43 (1H, m, syn-11-H); vgl. Abb. 11.

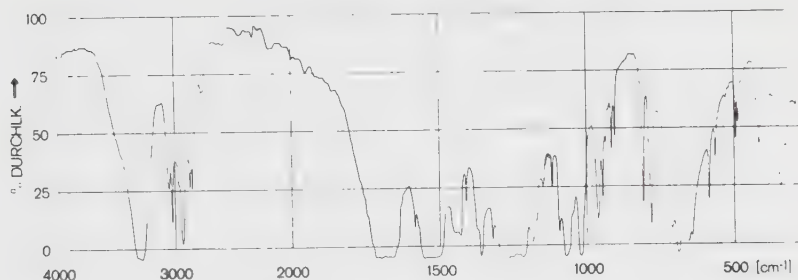


Abb. 27: IR-Spektrum von 66a (KBr)

10.3.5 Darstellung von 2,3-Dimethoxycarbonyl-exo,exo-5,6-dioxycarbonyl-2,3-diazabicyclo [2.2.1] heptan 67a

7.92 g (30 mmol) Dien 66a werden in 60 ml CH₃OH/CHCl₃ (2:1)

gelöst und bei -20°C vollständig ozonisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wird der Rückstand in 42 ml 90%iger Ameisensäure und 21 ml 35%igem H_2O_2 gelöst. Nach Abklingen der heftigen Reaktion (Badtemperatur: 80°C) erhitzt man 30 min am Rückfluß. Beim Abkühlen fällt die Dicarbonsäure als rein weiße Substanz aus. Man filtriert ab, wäscht mit Eiswasser und Pentan und trocknet im Exsikkator über CaCl_2 .

Ausbeute: 8.15 g (90%)

Fp. (Zers.): 226°C

MS-Spektrum: $m/e = 302$ (M^+), 187 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3$, base-peak)

^1H -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO/TMS): $\delta = 7.4$ (2H, m, $-\text{COOH}$), 4.15 (2H, m, 1-H, 4-H), 3.52 (6H, s, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 3.00 (2H, m, 5-H, 6-H), 2.3 (1H, m, 7-H), 1.5 (1H, m, 7-H).

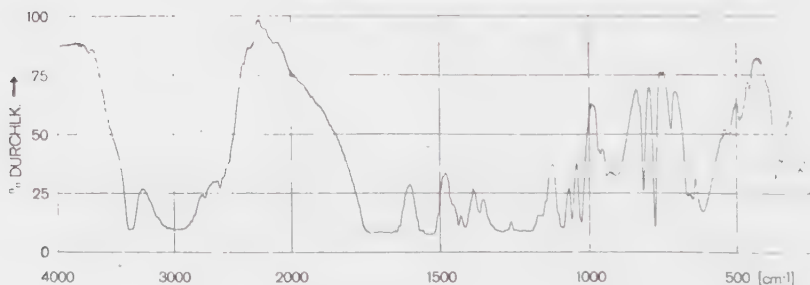


Abb. 28: IR-Spektrum von 67a (KBr)

10.3.6 Darstellung von 2,3-Dimethoxycarbonyl-exo,exo-5,6-bis(hydroximethyl)-2,3-diazabicyclo [2.2.1] heptan 68a

Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 5.28 g (20 mmol) Dien 66a in 300 ml CHCl_3 wird so lange ozonisiert, bis eine schwach blaue Färbung im Gefäß erscheint. Man treibt das überschüssige O_3 im Sauerstoffstrom aus (10 min) und verdünnt mit 100 ml Ethanol zur Erreichung größerer Löslichkeit. Danach tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 12 g (318 mmol) NaBH_4 in 135 ml 20%igem wäßrigem Ethanol hinzu. Nach 12 h fügt man 10%ige Salzsäure bis pH 4 hinzu, verdünnt mit 50 ml CHCl_3 , trennt die organische Phase ab und salzt die wäßrige Schicht aus, die erneut mit 2 x 20 ml CHCl_3 extrahiert wird. Man wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 10%iger Salzsäure und gesättigter NaHCO_3 -Lösung, zieht die Waschlösungen mit CHCl_3 aus, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung und trocknet über MgSO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleibt ein farbloses Öl zurück, das bei völligem Entfernen von Lösungsmittelresten zu einem weißen Feststoff erstarrt.

Ausbeute: 4.4 g (80%)

Fp. (Ether): 87°C

MS-Spektrum: $m/e = 274$ (M^+)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS): $\delta = 4.4$ (2H, m, -OH), 3.95 (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.80 (2H, m, 1-H, 4-H), 3.64 (6H, s, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 3.05 (2H, m, 5-H, 6-H), 2.2 (1H, m, 7-H), 1.5 (1H, m, 7-H).

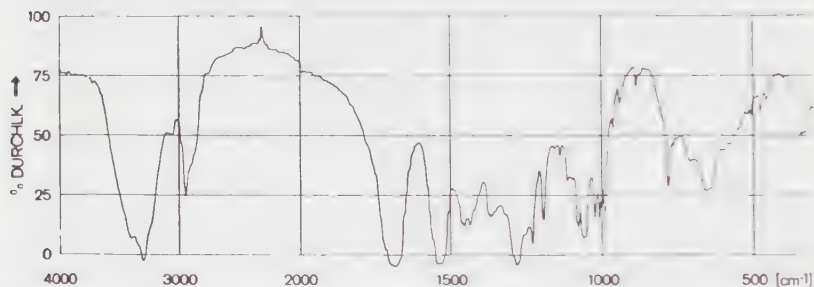


Abb. 29: IR-Spektrum von 68a

10.3.7 Umsetzung des Diols 68a mit Mesylchlorid

Zu einer Lösung von 11.1 g (97.5 mmol) Mesylchlorid in 40 ml abs. Pyridin (über CaH_2 destilliert) wird bei 0°C im Laufe von 5 Stunden eine Lösung von 4.11 g (15 mmol) Diol 68a in abs. Pyridin zugetropft. Man rührt bei Raumtemperatur über Nacht nach, gießt das Reaktionsgemisch in 300 ml Eiswasser und extrahiert die wäßrige Phase mit 5 x 50 ml CHCl_3 . Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel und der größte Teil des Pyridins am Rotationsverdampfer abgezogen und der

Rest des Pyridins nach erneutem Lösen des Rohprodukts in CHCl_3 mit verdünnter Salzsäure und Wasser herausgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Dimesylat als farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 4.2 g (65.1%)

MS-Spektrum: $m/e = 430$ (M^+)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS): $\delta = 4.38$ (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.95 (2H, m, 1-H, 4-H), 3.64 (6H, s, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 3.05 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 2.65 (2H, m, 5-H, 6-H), 2.4 (1H, m, 7-H), 1.6 (1H, m, 7-H).

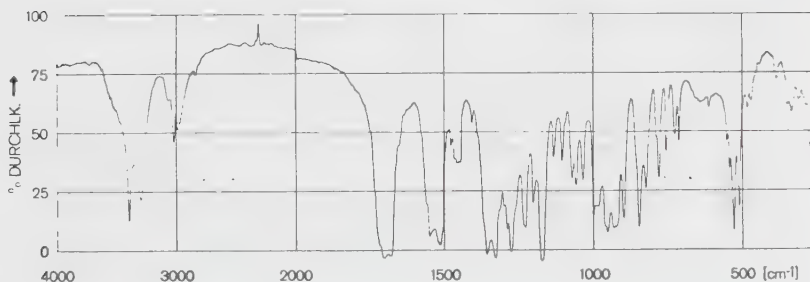


Abb. 30: IR-Spektrum von 69a

10.4 Versuche zur Darstellung von 5,6-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en

1. 4 g (7 mmol) Dimesylat 69a werden mit 10 g (175 mmol) KOH bei Raumtemperatur verrührt und unter Argon auf 160°C erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die stark basische Lösung mit 300 ml Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit Salzsäure versetzt, bis ein pH-Wert von 10 erreicht ist. Diese Lösung wird zu einer CuCl₂-Lösung gegeben, deren pH-Wert mit HCl/Natriumacetat auf 2 eingestellt wurde. Nach Vereinigung der beiden Lösungen wurde das pH auf 5 gebracht. Auch beim Stehen über Nacht im Kühlschrank konnte aus dieser Lösung kein Kupferkomplex erhalten werden.

Auch die folgende modifizierte Aufarbeitung brachte kein positives Ergebnis: Nach Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch wurde mit CHCl₃ extrahiert, gewaschen und nach dem Einengen mit einer CuCl₂-Lösung zur Reaktion gebracht. Auch hier konnte kein Kupferkomplex hergestellt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum des so gewonnenen Reaktionsgemisches waren die Esterprotonen verschwunden, es ergab sich aber kein Hinweis für die gewünschte Diazaverbindung 56.

2. 4 g (14.6 mmol) Diol 68a und 3.36 g (40 mmol) Dihydropyran werden in 40 ml CHCl₃ suspendiert und mit 3 Tropfen

- POCl_3 versetzt. Es tritt eine leicht exotherme Reaktion ein. Man rührt 3 Stunden nach, schüttelt mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung zur Entfernung von Säurespuren, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel und überschüssiges Dihydropyran ab. Das zurückbleibende farblose Öl (pfefferminzartiger Geruch) wird in 60 ml abs. Methanol gelöst, die Lösung sauerstofffrei gemacht und mit 6 g KOH versetzt. Man kocht 14 Stunden unter Rückfluß (Argonatmosphäre). Nach Abnutschen des ausgefallenen K_2CO_3 und Abziehen des Methanols wird das erhaltene Öl mit 5 ml Wasser versetzt und viermal mit 20 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_2 zieht man den Ether ab. Ein Kupferkomplex kann nicht erhalten werden.
3. 4.6 g (10 mmol) 69b werden zu 10 ml konz. Schwefelsäure gegeben und auf 85°C erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet und eine klare Lösung entstanden ist. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Benzol gewaschen. 2 g des Salzes suspendiert man in 20 ml THF, fügt 2.2 g (40 mmol) CH_3ONa hinzu und erhitzt 6 Stunden am Rückfluß (Argonatmosphäre). Nach der Aufarbeitung zeigt das Produkt im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale für exo-Methylenprotonen.
4. 1 g (2.33 mmol) 69a wird in 10 ml abs. THF gelöst und mit 2 g (37 mmol) CH_3ONa für 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das aufgearbeitete Reaktionsgemisch enthält nach Aussage des ^1H -NMR-Spektrums hauptsächlich das Ausgangsmaterial.

11. Literaturverzeichnis

1. a) A.C. Cope und E.M. Hardy, J. Am. Chem. Soc. 62, 441 (1940)
- b) S.J. Rhoads in P. de Mayo (Ed.), Molecular Rearrangements, Vol. I, Interscience (1963)
- c) H.M. Frey und R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969)
- d) S.J. Rhoads und N.R. Rawlins, Org. React. 22, 1 (1975)

Zur Diaza-Cope-Umlagerung vgl.:

- e) F. Vögtle und E. Goldschmitt, Chem. Ber. 109, 1 (1976):
idem, Chem. Exp. Didakt. 1, 335 (1975) und dort angegebene Lit.

Übersicht über Hetero-Cope-Umlagerungen:

- f) E. Winterfeldt, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 75 (1970/71)
2. a) W.v.E. Doering und W.R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962)
 - b) W.v.E. Doering und W.R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963)
 - c) R.K. Hill und N.W. Gilman, Chem. Commun. 1967, 619
 - d) H.-J. Hansen und H. Schmid, Tetrahedron 30, 1959 (1974)
3. a) D.C. Wigfield, S. Feiner, G. Malbacher und K. Taymaz, Tetrahedron 30, 2949 (1974) und dort zit. Lit.
 - b) D.C. Wigfield und K. Taymaz, Tetrahedron Lett. 1975, 3121
4. M.R. Willcott, R.L. Cargill und A.B. Sean in Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 9, S. 25, Wiley-Interscience, New York 1972

5. a) R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971)
b) A. Komornicki und J.W. McIver Jr., J. Am. Chem. Soc. 98, 4553 (1976)
c) M.J.S. Dewar, G.P. Ford, M.L. McKee, H.S. Rzepa und L.E. Wade, J. Am. Chem. Soc. 99, 5069 (1977)
6. D.C. Wigfield und S. Feiner, Can. J. Chem. 48, 855 (1970)
7. M.J.S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971)
8. R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969)
9. a) G.S. Hammond und C.D. DeBoer Jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 899 (1964)
b) J.A. Berson und E.J. Walsh Jr., J. Am. Chem. Soc. 90, 4729, 4730, 4732 (1968)
c) J.A. Berson und M. Jones Jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 5017, 5019 (1964)
d) J.A. Berson und J.M. Janusz, J. Am. Chem. Soc. 96, 5959 (1974)
10. R. Gompper und W.R. Ulrich, Angew. Chem. 88, 298 (1976)
11. W.v.E. Doering, V.G. Toscano und G.H. Beasley, Tetrahedron 27, 5299 (1971)
12. M.J.S. Dewar und L.E. Wade, J. Am. Chem. Soc. 95, 290 (1973); *ibid.* 99, 4417 (1977)
13. a) R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen und H. Schmid, Nachr. Chem. u. Technik 24, 394 (1976); *idem*, Chimia 30, 416 (1976)

13. b) R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus und H.-J. Hansen,
Helv. Chim. Acta 60, 1325 (1977)
14. A. Padwa und T.J. Blacklock, J. Am. Chem. Soc. 100,
1321 (1978)
15. A. Viola, A.J. Padilla, D.M. Lennox, A. Hecht und R.J.
Proverb, J.C.S. Chem. Comm. 491 (1974)
16. J.J. Gajewski und N.D. Conrad, J. Am. Chem. Soc. 100,
6268, 6269 (1978)
17. H.M. Frey und R.K. Solly, Trans. Faraday Soc. 64,
1858 (1968)
18. a) J.M. Brown, B.T. Golding und J.J. Stoffko Jr.,
J.C.S. Chem. Comm. 319 (1973)
b) M. Schneider, Angew. Chem. 87, 717 (1975)
19. a) H. Günther, J.B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme,
Angew. Chem. 84, 539 (1972)
b) H. Günther, J.B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme,
Chem. Ber. 108, 3141 (1975)
c) R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, Chem. Ber. 108,
3151 (1975)
20. P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und
G. Schröder, Helv. Chim. Acta 53, 1645 (1970)
21. L. Birladeanu, D.L. Harris und S. Winstein, J. Am. Chem.
Soc. 92, 6388 (1970)
22. a) H. Kessler und W. Ott, J. Am. Chem. Soc. 98, 5014
(1976)

22. b) A. Busch und H.M.R. Hoffmann, Tetrahedron Lett.
2379 (1976)
23. a) J.F.M. Oth, K. Müllen, J.-M. Gilles und G. Schröder, Helv. Chim. Acta 57, 1415 (1974)
b) H. Günther und J. Ulmen, Tetrahedron 30, 3781 (1974)
24. a) G. Schröder, J.F.M. Oth und R. Merenyi, Angew. Chem.
77, 774 (1965)
b) F.A. Anet und G.E. Schenck, Tetrahedron Lett. 4237
(1970)
25. W.v.E. Doering, B.M. Ferrier, E.T. Fossel, J.H. Hartenstein, M. Jones Jr., G. Klumpp, R.M. Rubin und M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967)
26. L.G. Greifenstein, J.B. Lambert, M.J. Broadhurst und L.A. Paquette, J. Org. Chem. 38, 1210 (1973)
27. J.B. Lambert, Tetrahedron Lett. 1901 (1963)
28. P. Ahlberg, J.B. Grutzner, D.L. Harris und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 92, 4454 (1970)
29. A.G. Anastassiou, E. Reichmanis und J.C. Wetzol, Tetrahedron Lett. 1651 (1975)
30. M.R. Moriarty, C. Yeh, E. Yeh und K.C. Ramey, J. Am. Chem. Soc. 94, 9229 (1972)
31. A.K. Cheng, F.A.L. Anet, J. Mioduski und J. Meinwald, J. Am. Chem. Soc. 96, 2887 (1974)

32. a) H. Tsuruta, K. Kurabayashi und T. Mukai, Tetrahedron Lett. 3775 (1967); iidem, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 2822 (1972)
- b) U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso, Angew. Chem. 79, 152 (1967)
- c) H. Tsuruta, T. Kumagai und T. Mukai, Chem. Lett. 981 (1972); ibid. 933 (1973)
- d) J. Daub und P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. 80, 446 (1968); T. Kumagai und T. Mukai, Chem. Lett. 1187 (1975)
- e) M.J. Goldstein und B.G. Odell, J. Am. Chem. Soc. 89, 6356 (1967)
- f) J.C. Barborak, J. Daub, D.M. Follweiler und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 91, 7760 (1969); J.C. Barborak und P.v.R. Schleyer, ibid. 92, 3184 (1970)
- g) W. Kirmse und G. Voigt, J. Am. Chem. Soc. 96, 7598 (1974)
- h) P. Ahlberg, J.B. Grutzner, D.L. Harris und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 92, 3479 (1970); P. Ahlberg, D.L. Harris und S. Winstein, ibid. 92, 4454 (1970); J.B. Grutzner und S. Winstein, ibid. 92, 3186 (1970), ibid. 94, 2200 (1972)
33. J.F.M. Oth, H. Kwee, U. Prange und G. Schröder, Tetrahedron Lett. 1565 (1976)
34. V. Heil, B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Thompson, J.C.S. Chem. Comm. 270 (1974)

35. T.A. Antkowiak, D.C. Sanders, G.B. Trimitsis, J.B. Press und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 94, 5366 (1972)
36. S.W. Staley und D.W. Reichard, J. Am. Chem. Soc. 91, 3998 (1969)
37. M. Fus, Diplomarbeit Universität Köln, 1965, zit. bei: G. Schröder und J.F.M. Oth, Angew. Chem. 79, 458 (1967)
38. H. Meerwein und W. Schürmann, Ann. 398, 196 (1913)
39. a) J.P. Ferris und N.C. Miller, J. Am. Chem. Soc. 85, 1325 (1963)
b) E.W. Colvin und W. Parker, J. Chem. Soc. 5764 (1965)
40. W.G. Dauben und J. Ipaktschi, J. Am. Chem. Soc. 95, 5088 (1973)
41. C.D. Gutsche und D.M. Bailey, J. Org. Chem. 28, 607 (1963); D.M. Bailey, J.E. Bowers und C.D. Gutsche, ibid. 28, 610 (1963)
42. H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967)
43. I.A. McDonald, A.S. Dreiding, H.-M. Hutmacher und H. Musso, Helv. Chim. Acta 56, 1385 (1973) u. dort zit. Lit.
44. a) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, Weinheim 1969
b) C.W. Jefford, U. Burger und F. Delay, Helv. Chim. Acta 56, 1083 (1973) u. dort angegebene Lit.

45. W.R. Moore, W.R. Moser und J.E. La Prade, J. Org. Chem. 28, 2200 (1963)
46. W.v.E. Doering und A.K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 76, 6162 (1954)
47. a) M. Makosza und M. Wawrymewicz, Tetrahedron Lett. 4659 (1969)
b) E.V. Dehmloew, Tetrahedron 28, 175 (1972)
c) E.V. Dehmloew, Angew. Chem. 86, 187 (1974)
48. a) H.E. Simmons, E.P. Blanchard und R.D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 86, 1347 (1964)
b) C.W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn und B. Waegell, J. Am. Chem. Soc. 87, 2183 (1965)
c) C.W. Jefford, S.N. Mahajan, R.T. Medary, W. Wojnarski, B. Waegell und K.C. Ramey, Chem. Commun. 310 (1967)
49. W. Kraus, G. Klein, H. Sadlo und W. Rothenwöhrer, Synthesis 485 (1972)
50. R.G. Bergmann und V.J. Rajadhyaksa, J. Am. Chem. Soc. 92, 2163 (1970)
51. J.F.M. Oth, R. Merenyi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber. 98, 3385 (1965)
52. L. Friedman und H. Shechter, J. Org. Chem. 26, 2522 (1961)
53. a) E.J. Corey und G.H. Posner, J. Am. Chem. Soc. 89, 3911 (1967)

53. b) G.H. Posner, Org. React. Vol. 22, 253 (1975)
c) G.M. Whitesides, W.F. Fischer Jr., J.S. Filippo Jr.,
R.W. Bashe und H.O. House, J. Am. Chem. Soc. 91,
4871 (1969)
d) J. Gasteiger, G.E. Gream, R. Huisgen, W.E. Konz und
U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2412 (1971)
e) F.-G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette, Chem. Ber.
110, 107 (1977)
54. a) G. Schröder, Angew. Chem. 77, 774 (1965)
b) H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag,
Stuttgart, 1973
c) G. Binsch in Topics in Stereochemistry (Ed. N.L. Al-
linger und E.L. Eliel), Bd. 3, Interscience Publ.,
New York 1968
55. J.B. Stothers, Carbon-13 NMR-Spectroscopy, Academic Press,
New York 1972
56. a) M.J. Goldstein und M.R. DeCamp, J. Am. Chem. Soc. 96,
7356 (1974)
b) M.J. Goldstein, R.S. Leight und M.S. Lipton, J. Am.
Chem. Soc. 98, 5717 (1976) und dort zit. Lit.
57. a) H.E. O'Neal und S.W. Benson in Free Radicals (Ed.
J.K. Kochi), Vol. 2, S. 275, Wiley-Interscience,
New York 1973
b) S.W. Benson und H.E. O'Neal, Natl. Stand. Ref. Data.
Ser., Natl. Bur. Stand., No. 21 (1971)

58. a) A.S. Rodgers, M.C.R. Wu und L. Kiutu, J. phys. Chemistry 76, 918 (1972)
b) K.W. Egger und A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1573 (1973)
59. P.J. Robinson und K.A. Holbrook, Unimolecular Reactions, Wiley-Interscience, London 1972 und dort zit. Lit.
60. P.S. Engel und D.J. Bishop, J. Am. Chem. Soc. 97, 6754 (1975)
61. W.v.E. Doering, G. Horowitz und K. Sachdev, Tetrahedron 33, 273 (1977)
62. E.N. Cain und R.K. Solly, J. Am. Chem. Soc. 95, 7884 (1973); iidem, Int. J. Chem. Kinet. 8, 563 (1976)
63. E.N. Cain und R.K. Solly, Int. J. Chem. Kinet. 4, 159 (1972)
64. D. Bellus und G. Rist, Helv. Chim. Acta 57, 194 (1974)
65. E.N. Cain und R.K. Solly, J. Am. Chem. Soc. 94, 3830 (1972)
66. a) S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh, Chem. Rev. 69, 279 (1969)
b) S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, John Wiley & Sons, New York 1968
c) H.E. O'Neal und S.W. Benson in J.K. Kochi (Ed.), Free Radicals, Vol. 2, S. 275, Wiley-Interscience, New York 1973

67. a) L.A. Paquette, J.R. Malpass, G.R. Krow und T.J. Barton, J. Am. Chem. Soc. 91, 5296 (1969)
- b) J.F.M. Oth, E. Machens, H. Röttle und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 745, 112 (1971)
- c) J.C. Barborak, S. Chari und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 93, 5275 (1971)
- d) L.A. Paquette, R.H. Meisinger und R.E. Wingard, J. Am. Chem. Soc. 94, 2155 (1972)
- e) L.A. Paquette, D.R. James und G.H. Birnberg, J.C.S. Chem. Comm. 722 (1974)
- f) D.R. James, G.H. Birnberg und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 7465 (1974)
- g) R.E. Wingard, Jr., R.K. Russell und L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 7474 (1974)
- h) L.A. Paquette, R.K. Russell und R.L. Burson, J. Am. Chem. Soc. 97, 6124 (1975)
- i) R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und W.-D. Stohrer, Chem. Ber. 108, 2708 (1975)
68. M.J.S. Dewar und D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 93, 7201 (1971)
69. a) W.R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973)
- b) W.R. Roth, M. Heiber und G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973)
- c) W.R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. 85, 512 (1973)
- d) W. Grimme und H.-J. Rother, Angew. Chem. 85, 512 (1973)

70. M. Heiber, Dissertation, Bochum 1978
71. Dr. W. Büschgen, persönliche Mitteilung
72. a) O. Diels, J.H. Blom und W. Knoll, Ann. 443, 243 (1925)
b) S.G. Cohen, R. Zand und C. Steel, J. Am. Chem. Soc. 83, 2895 (1961)
c) P.G. Gassman und K.T. Mansfield, Org. Synth. 49, 1
73. a) J. Wagner, W. Wojnarowski, J.E. Anderson und J.M. Lehn, Tetrahedron 25, 657 (1969)
b) J.A. Berson, W. Bauer und M.M. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 92, 7515 (1970)
74. J.G. Kuderna, J.W. Sims, J.F. Wikstrom und S.B. Soloway, J. Am. Chem. Soc. 81, 382 (1959)
75. J.S. Newcomer und E.T. Mc Bee, J. Am. Chem. Soc. 71, 946 (1949)
76. R. McCulloch, A.R. Rye und D. Wege, Tetrahedron Lett. 5231 (1969)
77. P. Lazlo und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 86, 1171 (1964)
78. a) R. McCulloch, A.R. Rye und D. Wege, Tetrahedron Lett. 5163 (1969)
b) L.A. Paquette und I.R. Dunkin, J. Am. Chem. Soc. 97, 2243 (1975)
79. D.J. Pasto und C.R. Hohnson, Organic Structure Determination, S. 128, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York 1969

80. a) S.C. Clarke und B.J. Johnson, Tetrahedron 27, 3555
(1971) und dort zit. Lit; vgl. auch 67 f)
- b) N.T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1972; vgl. auch 8)
81. W.P. Lay, K. Mackenzie und J.R. Telford, J. Chem. Soc. (C), 1971, 3199
82. J. March, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, Inc. 1968
83. J.A. Berson und S.S. Olin, J. Am. Chem. Soc. 91, 777
(1969); vgl. auch 67 h)
84. G. Erker, Dissertation Bochum 1973
85. G.D. Sargent in G.A. Olah und P. v. R. Schleyer (Ed.), Carbonium Ions, Wiley & Sons, Inc., Volume III

Lebenslauf

Am 2. Mai 1948 wurde ich als Sohn des Gerichtsassessors Dr. jur. Emil-Ludwig Hedding und seiner Ehefrau Lieselotte geb. Heß in Büttgen bei Neuss geboren.

In Neuss besuchte ich von 1954 bis 1958 die Münsterschule und von 1958 bis 1966 das Staatliche Quirinus-Gymnasium Neuß, an dem ich am 7. November 1966 die Reifeprüfung ablegte.

Zum Wintersemester 1966/67 immatrikulierte ich mich an der Albertus-Magnus-Universität zu Köln mit der Fachrichtung Chemie. Am 15.4.1969 legte ich dort die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab.

Zum Wintersemester 1970/71 wechselte ich zur Ruhr-Universität Bochum, wo ich am 9.10.1970 die Diplom-Hauptprüfung in Chemie ablegte. Die anschließende Diplomarbeit und die vorliegende Dissertation führte ich am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von Oktober 1970 bis Juli 1977 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. R. Roth durch.

Vom 1.9.1977 bis 31.8.1978 leistete ich den Vorbereitungsdienst für das Lehramt am Gymnasium ab und legte am 30.5.1978 die Zweite Staatsprüfung für das Lehramt am Gymnasium ab. Am 1.9.1978 wurde ich zum Studienrat zur Anstellung ernannt.

